ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛОХИМИЯ И РАДИАЦИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ ЦИРКОНОВ ИЗ РЯДА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ УРАЛА И СИБИРИ

CHAPTER 4. CRYSTAL-CHEMISTRY AND RADIATION DISORDERING EFFECTS IN ZIRCONS FROM THE URALS AND SIBERIA

Циркон – минерал-геохронометр, наиболее часто используемый при изотопных датировках: в нем минимально содержание нерадиогенного Pb по сравнению с радиогенным, посткристаллизационные потери радиогенного Рb и U, Th малы ввиду достаточно хорошей сохранности структуры минерала при относительно невысоких дозах автооблучения. Для минерала накоплен обширный банк изотопных датировок, что позволяет использовать соответствующие геологические объекты в качестве своеобразных реперов. Использование методов химического датирования для циркона представляется обоснованным; однако вследствие крайне низкого содержания в нем радиогенного Pb, а также U и Th его успешные химические датировки достаточно редки (см. например, Suzuki, Adachi, 1991; Geisler, Schleicher, 2000; Lee, 2001; Grew et al., 2001; Asami et al., 2002, 2005; Santosh et al., 2003, 2005; Tropper et al., 2006; Kaur et al., 2006; Tropper et al., 2007). B paбore (Suzuki, Adachi, 1991) приведены данные по химическому возрасту циркона из террейна Южной Китаками (Япония); установлен возраст в 430 ± 10 млн. лет. В статье (Geisler, Schleicher, 2000) рассмотрены методические вопросы химического датирования цирконов на примере проб из гранитных массивов Норвегии, Швеции, Финляндии и Египта; проанализирован интервал от 1.8 млрд. лет до 500 млн. лет; выполнено сопоставление с изотопными исследованиями. В работе (Lee, 2001) выполнено химическое датирование акцессорного циркона из гранитов массива Бунчеон (Южная Корея); получен возраст в интервале 1.87-1.92 млрд. лет. В работе (Santosh et al., 2003) рассмотрены гранулитовые комплексы Индии; получены датировки в 2.4–2.6 млрд. лет. В работе (Kaur et al., 2006) выполнено химическое датирование цирконов из гранитных массивов Раджастана (Индия); получены результаты в интервале 1780– 1710 млн. лет, согласующиеся с изотопными датировками этих массивов. В статье (Cocherie, Legendre, 2007) для циркона из гранодиоритов Кот-д'Ивуара (Африка) получен возраст 2150 ± 22 млн. лет, подтвержденный изотопными данными. В работе (Suzuki, Kato, 2008) исследован циркон из гранитов Мадагаскара; получены противоречивые значения возраста – от 212 до 814 млн. лет.

Цель настоящего раздела – исследование кристаллохимии и явления радиационного разупорядочения цирконов на примере проб из ряда объектов Урала и Сибири.

Объекты исследования. Описание исследованной коллекции минералов приведено в главе 1; ее основу составили зерна цирконов из кимберлитовой трубки Мир, Якутия (Z1), из гранитоидов Бердяушского массива (К-618, К-653) и из гранулитов Соколовского массива (К-1251) и Салдинского комплекса, Урал (К-1137, К-1177), из лептинитов Мугоджар (К-1098, К-1080), из лимбургитов г. Благодать (Бл-2), из щелочных пегматитов Ильменогорского и Вишневогорского комплексов, Урал (Виш., 94с, 98с); все перечисленные выше пробы А.А. Краснобаева, проба Виш. В.А. Губина; из пегматитов Адуйского массива и Липовского жильного поля, Средний Урал (пробы Ад. и Лип. Ю.В. Ерохина).

4.1. Структура, изоморфизм и радиационные эффекты в цирконе



Рис. 4.1. Структура циркона в проекциях на плоскости (100) (а) и (001) (б). Додекаэдры ZrO₈ окрашены различными оттенками серого; тетраэдры SiO₄ заштрихованы полосками (Finch, Hanchar, 2003)

Fig. 4.1. Zircon structure projected on (100) (a) and (001) (b). ZrO_8 dodecahedra are shaded light gray; SiO₄ tetrahedra are striped (Finch, Hanchar, 2003)

Циркон кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа I4,/amd. Атомы Si занимают позиции в тетраэдрах SiO₄, атомы Zr – в додекаэдрах ZrO₈, атомы кислорода имеют тройную координацию O(Zr, Zr, Si). Додекаэдры ZrO₈ соединяются друг с другом общими ребрами и формируют цепи, параллельные направлениям <100>; каждый додекаэдр ZrO_° соединен с четырьмя соседними додекаэдрами. Додекаэдры цепей <100> соединяются между собой тетраэдрами SiO₄, с которыми они имеют общие вершины. Кроме того, в направлении [001] ZrO₈ и SiO₄ образуют смешанные цепи полиэдров, соединенных общими ребрами. Циркониевый додекаэдр может быть представлен в виде двух вставленных друг в друга тетраэдров – вытянутого («elongated») ZrO₄^e и сжатого («compressed») ZrO₄^c вдоль оси с (Rios et. al., 2000); в этом представлении тетраэдры ZrO₄^e связаны общими ребрами с SiO₄тетраэдрами, образуя смешанные цепи вдоль оси с; тетраэдры ZrO₄^с связаны с SiO₄-тетраэдрами общими вершинами вдоль осей *а* и *b*, образуя разветвленный каркас. Структурная неэквивалентность способа сочленения структурных полиэдров в различных кристаллографических направлениях циркона приводит

к анизотропии его физических свойств, в частности, термического расширения (Bayer, 1972; Subbarao et al., 1990) и сжимаемости (Hazen, Finger, 1979; Smyth et al., 2000; van Westrenen et al., 2003a). Значения постоянных решетки *a, c* варьируют в природных образцах с различным содержанием примесей и различной степенью метамиктности в достаточно широких пределах – 6.598–6.618 и 5.974–6.019 A, соответственно (Yu et al., 2001; Hazen, Finger, 1979; Robinson et al., 1971; Finch et al., 2001; Mursic et al., 1992; Wyckoff, 1965; Rios et al., 2000).

Химический состав и изоморфизм. Наиболее типичные примеси для циркона Hf, Th, U, Ti, Y, P, P3Э (Hoskin, Schaltegger, 2003). Несмотря на то, что многие минералы имеют структуру циркона (ксенотим, торит, коффинит, гафнон), непрерывный ряд твердых растворов образуется только в системе циркон-гафнон (Ramakrishnan et al., 1969, Hoskin, Rodgers, 1996). Содержание Hf в природных образцах, как правило, лежит в пределах 0.7–8.3 мас. % со средним значением порядка 2 мас. %. Отмечено, что циркон преимущественно обогащается Hf при магматической дифференциации пород (Hoskin, Schaltegger, 2003).



Рис. 4.2. Значения возраста в зависимости от отношения Th/U (a) и соотношение элементов в исходной магматической, рекристаллизованной и промежуточной областях циркона из гнейсов, Австралия. Незалитые и залитые круги на первом рисунке – области частичной и полной рекристаллизации (Hoskin, Black, 2000)

Fig. 4.2. Isotope and trace-element characteristics of zircon from a meta-granitoid gneiss, northern Queensland, Australia (Hoskin, Black, 2000)

Согласно (Frondel, 1953; Es'kova, 1959; Speer, 1982; Halden et al., 1993; Caruba, Iacconi, 1983; Hoskin et al., 2000), примесные элементы могут входить в структуру циркона как при одиночных (простых), так и при сложных схемах изоморфизма. Среди них выделяются следующие основные:

• одиночные замещения в Zr- и Si-подрешетках – Zr⁴⁺ \rightarrow Hf⁴⁺, U⁴⁺, Th⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺ и SiO₄ \rightarrow (OH)₄ (Frondel, 1953);

• парные замещения в Zr-подрешетке – $2Zr^{4+} \rightarrow (Y, REE)^{3+} + (Nb, Ta)^{5+} (Es'kova, 1959);$

• парные замещения в Zr- и Si-подрешетках – Zr⁴⁺ + Si⁴⁺ \rightarrow (Y, REE)³⁺ + P⁵⁺ (Speer, 1982); Zr⁴⁺ + Si⁴⁺ \rightarrow Sc³⁺ + P⁵⁺ (Halden et al., 1993); Zr⁴⁺ + (SiO₄)⁴⁻ \rightarrow Meⁿ⁺ + n(OH)⁻ + (4–n)H₂O, где Me – катион металла (Caruba, Iacconi, 1983); • парные дефекты замещения-внедрения $- 3Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow (Mg, Fe)^{2+}_{i} + 3(Y, REE)^{3+} + P^{5+};$ $4 Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow (Al, Fe)^{3+}_{i} + 4(Y, REE)^{3+} + P^{5+}$ (Hoskin et al., 2000).

Преобладает ксенотимо-подобный тип изоморфизма, при котором встраивание трехвалентных катионов (Y, P3Э) в позицию атома Zr сопровождается замещением четырехвалентного атома Si пятивалентным P (Speer, 1982). В ряду лантаноидов доминирующими примесями в цирконе являются тяжелые P3Э от Tb до Lu. Содержание легких P3Э, как правило, не превышает единиц ppm (это правило не распространяется на Ce, который может входить в циркон в концентрациях до 100 ppm в форме Ce⁴⁺). Общее содержание P3Э зависит от генезиса; в магматических образцах оно составляет от 10 до 5000 ppm; аналогичные вариации наблюдаются и для атомов Y (Hoskin, Schaltegger, 2003). Отметим, что ксенотимо-подобный тип изоморфизма не является единственно возможным, поскольку соотношение (Y+P3Э)/P в цирконах, как правило, отклоняется от единицы (Hinton and Upton 1991, Maas et al. 1992, Hoskin et al., 2000, Hanchar et al. 2001a); зарядовая компенсация Y и P3Э может осуществляться замещением атомов O на OH-группировки, за счет катионов Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} в междоузельных позициях (Hoskin et al., 2000), за счет образования вакансий атомов O, а также посредством двойных замещений в Zr-подрешетке на разновалентные ионы Me^{3+} и Me^{5+} (Es'kova, 1959).

Содержание Th и U в магматических цирконах, как правило, составляет от 10 до 1000 ppm; при этом суммарное содержание остальных примесных атомов Li, Be, B, F, Na, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Sr, Nb, Ba, Ta ниже нескольких 100 ppm.

Процессы вторичного преобразования циркона приводят к изменению соотношения его примесных элементов (Hoskin, Schaltegger, 2003). Вследствие рекристаллизации может происходить его очищение от элементов, ионный радиус которых заметно отличается от радиусов основных элементов; для примера на рис. 4.2 представлены данные по соотношению элементов и возрасту циркона из гнейсов (Hoskin, Black, 2000), который подвергся рекристаллизации - от частичной до полной; выделены области, сответствующие исходной магматической и полностью рекристаллизованной зоне кристаллов, а также некоторой промежуточной зоне – зоне «фронта рекристаллизации». Видно, что происходит очищение структуры преимущественно от Th, ионный радиус которого достаточно существенно отличается от такового для Zr (и U). Наименьшее отношение Th/U соответствует минимальным значениям ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-возраста и наблюдается в зоне полностью рекристаллизованного материала. Отмечается обеднение рекристаллизованной области и обогащение фронта рекристаллизации примесными элементами (за исключением Hf). В качестве механизма рекристаллизации в работе (Hoskin, Black, 2000) предложен термоактивационный процесс миграции границ зерен и дефектов, приводящий к уменьшению внутренних напряжений, связанных с дефектами замещения. Механизм рекристаллизации, связанный с процессами локального растворения-осаждения, предложен в (Tomaschek et al., 2003). Роль метамиктизации в процессе такой рекристаллизации исследована в работах (Geisler et al., 2001, 2001, 2003); показано, что метамиктный циркон более восприимчив к процессам растворения-осаждения за счет наличия аморфных областей и трещин, которые обеспечивают проникновение флюидов и обмен катионами. В работе (Geisler et al., 2003) показано, что в метамиктном цирконе низкотемпературный обмен с флюидами приводит к существенному обогащению образца Ca, Al, Fe, Mn, а также к потерям Zr, Si и радиогенного Pb.

Твердые растворы цикрона с изоструктурными ортосиликатами U и Th (коффинитом и торитом) имеют ограниченную область смесимости (Mumpton, Roy, 1961; Ushakov et al., 1999): экспериментальные оценки (Mumpton, Roy, 1961) пределов растворимости U и Th в системах Me₂Zr₁SiO₄ (где Me=U, Th) дают значения x=0.02-0.04. Показано, что синтетиче ский твердый раствор коффинита с цирконам с повышенным (до x=0.2) содержанием U испытывает при отжиге фазовый распад до состава с x=0.02-0.04. Отметим, что в работе (Ushakov et al., 1999) при температурах порядка 1500 °С были синтезированы твердые растворы циркона, содержащие 4 ± 1 мол. % коффинита и 2 ± 0.5 мол. % торита. Содержание U до x=0.10 были зафиксированы во включениях циркона в техногенных Чернобыльских «лавах» - сложных по составу конгломератах, образованных из высокотемпературных расплавов во время аварии на Чернобыльской AGC (Anderson et al., 1993; Burakov et al., 1993).

В природных цирконах содержание U и Th, как правило, не выше $5 \cdot 10^3$ и 10^3 ppm, соответственно. Однако встречаются сильно преобразованные образцы со значительно более высокой концентрацией актиноидов; в частности, в работе (Breiter et al., 2006) представлены данные по цирконам из гранитов Podlesi (Чехия) с содержанием UO₂ и ThO₂ до 14.75 и 6.64 мас. %, соответственно. В работе (Forster, 2006) установлено существование твердых растворов циркон-торит в области составов от 44.18 мас. % ZrO₂ и 12.23 мас. % ThO₂ до 10.01 мас. % ZrO₂ и 48.74 мас. % ThO₂, а также сложных твердых растворов в системе цирконторит-коффинит-ксенотим в широкой области составов для проб из гранитов Variscan Erzgebirge (Германия) и Pan-African (Иордания) (рис. 4.3). В работе (Pointer et al., 1988) в преобразованных гранитах были описаны коффинтит и торит с со-



Рис. 4.3. Соотношение содержания элементов (Zr+Hf)-(Th+U)-(Y+HREE). Незалитые квадраты и звезды – Jordan (Forster 2006), залитые квадраты – (Charoy, Pollard, 1989; Bea, 1996) (Forster, 2006)

Fig. 4.3. Variation of (Zr+Hf)-(Th+U)-(Y+HREE) in zircons (Forster, 2006)

держанием циркона 28 и 51 мол. %, соответственно. Характерными особенностями состава подобных твердых растворов являются значительные отклонения от идеальной стехиометрии - дефицит катионов Si, P, Al в тетраэдрических позициях и избыток катионов Zr, Th, U, TR, Ca, Fe и др. в октаэдрических, а также пониженные (от 85 до 95 мас. %) значения суммарного содержания элементов (Pointer et al., 1988; Breiter et al., 2006; Forster, 2006). Эти особенности состава связываются с наличием в составе твердого раствора структурной воды в виде ОН-групп, замещающих SiO₄-тетраэдры, и наряду с ионами F участвующие в зарядовой компенсации трехвалентных РЗЭ и Y, замещающих четырехвалентный Zr (см., например, Speer, 1982; Hoskin, Schaltegger, 2003). Содержание воды в составе ортосиликатов, в частности, в торите может достигать 15-17 мас. % (Speer, 1982). Наличие избыточных по сравнению со стехиометрией катионов Zr, Th, U, TR, Ca, Fe может быть вызвано их междоузельным положением, в частности, это известно для Ca и Fe.

В большинстве опубликованных работ обосновывается вывод о термодинамической нестабильности природных цирконов с высокой концентрацией U и Th (Forster, 2006; Pointer et al., 1988; Geisler, Schaltegger, 2007); при этом отсутствие в ряде случаев типичных для нестабильных растворов структур распада интерпретируется как обусловленное низкими коэффициентами диффузии катионов в цирконе (Cherniak, Watson, 2003). Предполагается, что область взаимной растворимости и стабильность природных твердых растворов циркон-коффинитторит может быть увеличена за счет присутствия дополнительных катионов, в частности, Y и P, а также OH-групп.

В работе (Geisler, Schleicher, 2000) в качестве критерия искажения или полной переустановки U-Th-Pb-системы циркона предложено использовать наличие катионов Са в концентрациях, превышающих 0.2 мас. %. Авторами показано, что содержание CaO коррелирует со «степенью дискордантности» значения химического возраста цирконов или потерями радиогенного Рb (дискордантность авторы цитированной работы выражали в форме относительных потерь радиогенного свинца – $\Delta Pb/Pb_0$, где ΔPb разность между измеренной концентрацией Рь и его ожидаемой концентрацией Рь, соответствующей возрасту образования циркона) (рис. 4.4). При этом авторы полагали, что стопроцентные ($\Delta Pb/Pb_0 = 100$ %) потери Pb соответствуют случаю, когда концентрация Pb в минерале ниже предела его обнаружения. Было установлено, что как содержание СаО, так и потери



Рис. 4.4. Зависимость $\Delta Pb/Pb_0$ (незалитые круги) и CaO (залитые круги) от накопленной дозы α -облучения *D* для шести образцов циркона различного генезиса. Сплошные линии – нелинейная аппроксимация экспериментальных данных в предположении сигмодальной зависимости, пунктир – тренды изменения экспериментальных данных (Geisler, Schleicher, 2000)

Fig. 4.4. Plot of $\Delta Pb/Pb_0$ (open circles) and CaO (shaded circles) vs. the α -decay dose, *D*, for six different zircons (Geisler, Schleicher, 2000)

радиогенного Pb зависят от накопленной образцом дозы автооблучения, что отражает факт увеличения реакционной способности циркона при метамикизации. Доза облучения, следуя работе (Murakami et al., 1991), рассчитывалась авторами по значению возраста циркона и концентрациям U и Th. Представляется, что цитированная работа открывает возможность проводить химическое датирование цирконов с открытой U-Th-Pb-системой, для чего авторами было предложено экстраполировать зависимость точечных значений возраста от содержания CaO к его нулевой концентрации.

Радиационные повреждения структуры циркона исследовались в большом числе работ методами рентгеновской дифракции (Murakami et al., 1991; Weber, 1990; Murakami et al., 1991; Rios et al., 20006; Ewing et al., 2003 Salje et al., 1999; Rios et al., 2000а), просвечивающей электронной микроскопии (Murakami et al., 1991; Weber et al., 1994; Palenik et al., in press), ядерного магнитного резонанса (Farnan, 1999; Farnan, Salje, 2001; Pruneda et al., 2005; Farnan et al., 2003). Большое число публикаций посвящено изучению влияния структурного разупорядочения на спектроскопические свойства циркона - на его колебательные, оптические, люминесцентные и ЭПР спектры (обзор см. ниже в главе 4); в серии публикаций освещены вопросы компьютерного моделирования поврежденной структуры циркона (обзор см. ниже в главе 5).

Методом рентгеновской дифракции (Murakami et al., 1991) установлены три стадии радиационного повреждения дальнего порядка минерала в зависимости от дозы облучения D_{α} , рассчитанной исходя из концентрации радиоактивных примесей U и Th и возраста циркона (см. главу 1):

1. при D_{α} менее $3.0 \cdot 10^{18}$ α -расп./г брэгговские максимумы ярко выражены и незначительно сдвинуты в область малых углов, их интенсивности в 1.5–2 раза снижены (эти эффекты были приписаны расширению кристаллической решетки и полям напряжений вокруг расширенных поврежденных областей);

2. в интервале доз от 3.0·10¹⁸ до 8.0·10¹⁸ α-расп./г брэгговские максимумы уменьшены по интенсивности на несколько порядков, фиксируется интенсивное диффузное рассеяние, что связано с появлением и ростом аморфной фракции; 3. при D_α более 8.0·10¹⁸ α-расп./г брэгговские максимумы не фиксируются, в минерале преобладает аморфная фракция с отдельными вкраплениями кристаллитов.

Во многих работах отмечалось (Weber, 1990; Murakami et al., 1991; Rios et al., 2000б), что в природных цирконах радиационное расширение решетки вдоль оси с (в направлении [001]) выше, чем вдоль оси а (в направлениях [100]), особенно при малых дозах D_a. Этот эффект был объяснен в работе (Rios et al., 2000б) изолированным друг от друга расположением вдоль оси c полиэдров ZrO_{\circ}, наиболее подверженных увеличению (по сравнению с тетраэдрами SiO₄), что позволяет структуре более свободно увеличиваться в данном направлении. Отметим, что рекристаллизация циркона протекает более эффективно в направлении *a* (Rios et al., 2000б); в синтетических цирконах, подвергнутых αили нейтронному облучению, анизотропии расширения не наблюдается (Ewing et al., 2003).

На основе дифракционных данных была предложена перколяционная модель радиационного повреждения циркона, в основе которой лежит идея о взаимопроникновении кристаллической и аморфной фаз циркона (Salje et al., 1999; Rios et al., 2000а). При низких дозах облучения в образце накапливаются изолированные аморфные области; которые в первой «точке перколяции» (при дозе порядка 2.0·10¹⁸ а-расп./г) начинают соединяться друг с другом. При дозах ниже этой точки расширение кристаллической структуры обусловлено ростом размеров элементарной ячейки кристаллической фазы, а аморфные области испытывают сжатие. Вторая точка перколяции, в которой кристаллические области становятся изолированными, достигается при дозах до 8.0·10¹⁸ α-расп./г. Между двумя перколяционными точками аморфная фракция может сжиматься или расширяться в зависимости от локального окружения.

Метод просвечивающей электронной микроскопии применялся для изучения радиационного повреждения; выделенная выше стадийность этого процесса подтверждена в работах (см., например, Murakami et al., 1991; Weber et al., 1994; Palenik et al., 2003). Типичная последовательность развития радиационного повреждения продемонстрирована на рис. 4.5. Нарушений пространственной периодичности не наблюдается при низкой степени повреждения (D_{dra}< 0.01 см./ат); при ее повы-



Рис. 4.5. HRTEM-изображения процесса авторадиационного разрушения в цирконе, демонстрирующие увеличение степени аморфизации с ростом дозы. D_{dpa} = 0.0025 (a), 0.091 (b), 0.32 (c) и 0.50 см./ат (d) (Weber et al., 1994)

Fig. 4.5. HRTEM micrographs of self-radiation damage in natural zircons showing increased degree of amorphization with increasing dose: (a) 0.0025 dpa; (b) 0.091 dpa; (c) 0.32 dpa; (d) 0.50 dpa (Weber et al., 1994)

шении ($0.01 < D_{dpa} < 0.3$ см./ат) появляются небольшие (2-5 нм) области нарушенной структуры, которые постепенно становятся все более многочисленными и начинают соединяться между собой. При дальнейшем увеличении повреждения ($D_{dpa} > 0.3$ см./ат) структура представляет из себя изолированные, слегка разориентированные (до 15°) кристаллические участки в аморфной матрице. При $D_{dpa} > 0.5$ см./ат, что соответствует радиационной дозе порядка $10^{19} \alpha$ -расп./г, циркон становится полностью аморфным. Здесь D_{dpa} – степень радиационного повреждения циркона, выраженная как количество атомных смещений, приходящихся на один атом минерала (см. главу 1).

Для анализа структуры ближнего порядка при радиационном повреждении циркона достаточно эффективны метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и EXAFS-спектроскопия; последняя дает информацию о локальной координации и геометрии ближайшего атомного окружения. В работах (Farges, Calas, 1991; Farges, 1994) EXAFS-спектроскопия использована для изучения циркона с высокой степенью радиационного повреждения; авторами было показано, что с ростом степени повреждения среднее расстояние Zr-Zr уменьшается от 3.64 до 3.34 Å, а расстояние Zr-O – на 0.06 Å, при этом также снижается координационное число атомов Zr от 8 до 7.

Методом ЯМР на ядрах ²⁹Si показано (Farnan, 1999; Farnan, Salje, 2001), что радиационное повреждение структуры циркона приводит к уширению линии ЯМР, соответствующей ²⁹Si в изолированных тетраэдрах, и ее химическому сдвигу от -81.5 до -83.7 ррт. Уширение линии интерпретировано авторами как следствие появления дефектов и структурных напряжений, сдвиг - как проявление полимеризации тетраэдров в кристаллических областях циркона. Одновременно наблюдалось появление широкой линии с более высоким значением химического сдвига, значение которого с ростом степени повреждения образца закономерно изменяется от -86 до -90 ррт; этот эффект свидетельствует о росте степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров в аморфизованных областях кристалла; значительная ширина линии указывает на присутствие в структуре тетраэдров с числом мостиковых атомов О, принимающим значение от 0 до 4. Вопросы влияния на спектры ЯМР междоузельных атомов O_i , Si_i Zr_i и изменения межатомных расстояний в деформированной структуре обсуждались в работах (Pruneda et al., 2005; Farnan et al., 2003).

Необходимо отметить, что структура радиационно-поврежденных минералов сильно зависит от соотношения кинетики накопления и залечивания повреждений, которая определяются как свойствами минерала (особенностями его строения, химической связи, термодинамическими характеристиками), так и условиями облучения (энергией и массой повреждающих частиц, температурой и др.). В ряде минералах при самооблучении за счет распада радиоактивных элементов U и Th доминируют процессы накопления радиационных повреждений, и такие матрицы легко аморфизуются; в других минералах напротив преобладают процессы восстановления, и в этих случаях кристаллическая структура минерала сохраняется даже и при высоких дозах автооблучения. К первому типу минералов можно отнести циркон, торит, коффинит, ко второму типу – монацит и ряд других фосфатов (см., например, Weber et al., 1999; Meldrum et al., 1997, 2000; Ewing et al., 2003). Для характеристики реакции минерала на облучение вводят понятие критической дозы аморфизации – минимальной дозы облучения, приводящей к исчезновению максимумов на дифракционной картине образца. Экспериментально данную величину обычно определяют методом просвечивающей электронной микроскопии по картине дифракции электронов одновременно с анализом HRTEM-изображений поврежденного минерала, как правило, в сочетании с лабораторным облучением образцов различными дозами. Зависимость критической дозы аморфизации от температуры для циркона при облучении различными ионами (Weber et al., 1999) представлена на рис. 4.6. При пониженных температурах критическая доза аморфизации слабо зависит от температуры; предполагается, что уменьшение эффективности повреждения с температурой в этом диапазоне вызвано радиационно-усиленной диффузией и рекомбинацией точечных дефектов. При повышенных температурах критическая доза значимо увеличивается с температурой; в этом диапазоне резкое уменьшение эффективности повреждения связывается с возрастанием процесса эпитаксиальной рекристаллизации в каскадах за счет уменьшения скорости охлаждения области каксада. При дальнейшем росте тем-



Рис. 4.6. Зависимость критической дозы аморфизации от температуры для синтетического циркона при облучении различными ионами и для циркона с Pu (Weber et al., 1999)

Fig. 4.6. Temperature dependence of amorphization dose in synthetic zircons under irradiation with different ions and including the results from alpha decay in Pu-doped zircon (Weber et al., 1999)

пературы перевод образца в аморфное состояние становится невозможным; данную температуру называют критической температурой аморфизации. В сравнении с другими минералами критическая температура аморфизации циркона имеет необычно высокое значение порядка 800–1000 К, в то время как для монацита она составляет 450 К (Meldrum et al., 1997; Ewing et al., 2003).

Таким образом, общие закономерности радиационного повреждения циркона исследованы в литературе достаточно подробно; разработана стадийная модель нарушения дальнего порядка в минерале с ростом дозы облучения; показано, что рентгеновские дифракционные измерения позволяют количественно оценивать степень радиационного повреждения. В то же время ближний порядок в радиационно-поврежденной структуре изучен менее подробно; в связи с этим актуальны спектроскопические исследования радиационных повреждений циркона. Ранее были отмечены изменения электронного строения циркона при разупорядочении по данным ЯМР, однако систематических исследований спектров электронных состояний не проводилось. Важное значение имеют также поисковые исследования новых локальных спектроскопических методик с высоким пространственным разрешением для оценки степени разупорядочения природных гетерогенных цирконов.

4.2. Состав и кристаллохимические особенности циркона из ряда геологических объектов Урала и Сибири

4.2.1. Циркон гранитных пегматитов Адуйского массива, Средний Урал

Исследовано зерно циркона (циртолита) размером до 1 мм из гранитных пегматитов, расположенных на северо-восточной окраине массива и залегающих в слабо-рассланцованных биотитовых гранитах. Кристалл циркона выделен из блоковой зоны жилы Мыс-2 (57°20'36.9" с.ш., 61°12'38.3" в.д.), которая вскрыта копью до 10 метров в длину. На BSE-изображении зерна минерала проявляется неоднородность (илл. 37), обусловленная различным содержанием U, Th (Pb); фиксируются включения урановых и ториевых фаз размером 5-10 мкм (на илл. 38 представлен центральный участок зерна размером 720×600 мкм в рентгеновском характеристическом излучении линий Th M_a , U M_{a} , Рb M_a , Y L_a и Fe K_a). На илл. 39 представлены рентгеновские спектры, полученные для различных точек кристалла; в сопоставительных целях приведен также спектр стандарта – синтетического циркона. Видно, что по различным зонам зерна интенсивности линий элементов и их соотношение значимо варьируют.

В табл. 4.1 приведен химический состав циркона для 11 точечных микрозондовых анализов (всего выполнено 28 анализов, распределенных по всему неоднородному кристаллу).

В табл. 4.1 видно, что для матрицы циркона характерны достаточно широкие вариации содержания оксидов Zr и U. Представляется, что это может быть обусловлено образованием твердых растворов в системе циркон-коффинит. Все проанализированные точки на зерне могут быть подразделены на два типа – I и II. Точки I типа соответствуют собственно цирконовой фазе (табл. 4.1) с содержанием ZrO₂=52.4– 59.2, SiO₂=30.4–31.8, HfO₂=5.8–6.4, UO₂=1.0–7.1 и

Таблица 4.1. Химический состав (мас. %) в точках и значения возраста (млн. лет) циркона Адуйского массива
Table 4.1. Chemical composition (wt. %) and age (Ma) of zircon from Aduiskii massif

Orrown	Химический состав*										
Оксид	1	3	11	12	13	17	18	19	20	22	23
ThO ₂	4.37	0.73	2.99	24.17	35.69	3.70	0.75	0.92	1.05	0.71	0.76
UO ₂	62.87	5.77	68.03	16.76	25.65	62.14	6.01	6.61	7.06	5.95	6.13
PbO	2.25	0.13	2.31	0.82	1.26	2.03	0.12	0.14	0.15	0.11	0.12
ZrO ₂	12.91	54.55	13.40	25.05	9.44	9.27	53.36	53.14	52.38	54.06	53.23
SiO ₂	10.69	30.81	4.77	24.48	20.61	11.55	30.57	30.67	30.44	30.63	30.53
Y ₂ O ₃	4.31	0.98	5.31	2.72	3.25	6.55	0.95	1.00	1.04	1.13	1.19
HfO ₂	1.60	5.88	1.61	2.71	1.23	1.73	6.29	6.21	6.18	5.76	6.07
Dy ₂ O ₃	0.83	0.09	1.04	0.41	0.46	1.29	0.14	0.04	0.01	0.14	0.12
FeO	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.13	0.06
Gd ₂ O ₃	-	-	0.76	0.42	0.24	0.71	0.13	0.13	0.04	0.20	0.12
Сумма	99.83	98.99	100.22	97.58	97.82	98.99	98.33	98.88	98.37	98.81	98.33
Т, млн. лет	251	156	247	248	253	236	143	153	154	131	136
ΔТ, млн. лет	16	66	8	13	11	8	25	24	23	25	24

Примечание. * – состав приведен для точек I типа (3, 18–23), соответствующих собственно цирконовой фазе без включений, видимых на BSE-изображении, и для точек II типа (1, 11–13, 17), соответствующих уранториевым включениям.



Рис. 4.7. Соотношение содержания элементов (Zr+Hf), (Th+U) и (Y+HREE) (a), UO₂ и ThO₂ (б) в цирконе Адуйского массива. I, II – точки, соответствующие собственно цирконовой фазе и минеральным включениям.

Fig. 4.7. Variation of (Zr+Hf), (Th+U) and (Y+HREE) elements (a), UO, vs. ThO, (6) in zircon from Aduiskii massif

 $ThO_2=0.1-1.1$ мас. %; точки II типа приурочены к наблюдаемым микронным включениям уранинита и торита, а также другим недиагностированным U-Th-содержащим минералам (рис. 4.7).

Состав минерала в точках I и II резко различается как по соотношению оксидов ZrO₂, UO₂ и ThO₂, так и по суммарному содержанию элементов – значению ΣMeO, которое составляет 96.27– 99.70 и 82.88-99.83 мас. % для точек I и II, соответственно. Следуя работе (Pointer et al., 1988), можно предполагать, что в точках I содержание структурной воды мало, а в точках II – оно, напротив, существенно повышено. С учетом известных представлений о метастабильном характере твердых растворов циркон-гафнонкоффинит-торит и их склонности к гидратации, особенно в зонах повышенных концентраций Uи Th (Forster, 2006; Pointer et al., 1988; Geisler, Schaltegger, 2007), представляется, что исследуемый гетерогенный образец циркона является продуктом распада метастабильного твердого раствора. Собственно цирконовая фаза в точках I близка по составу к твердому раствору циркон-гафнон-коффинит $U_x Hf_{0.05} Y_{0.02} Zr_{0.93-x} SiO_4$ (x=0.01-0.10), при этом экспериментальные данные по соотношению оксидов SiO₂ и ZrO₂ в образце удовлетворительно соответствуют таковым, рассчитанным по линейным зависимостям для твердых растворов $Hf_x Zr_{1-x} SiO_4$, $U_x Zr_{1-x} SiO_4$ и Th₂Zr₁SiO₄ (рис. 4.8).

Анализ состава минерала в точках II показывает, что они могут соответствовать фазам урановых (ториевых) минералов или твердым растворам циркона в коффините и торите, однако это предположение требует дополнительных исследований, в частности, уточнения вопроса об однородности анализируемой электронным пучком области. Заметим, что твердые растворы подобного состава были описаны в работах (Breiter et al., 2006; Forster, 2006).

Содержание катионов (Th+U+Zr+Hf+Y+Pb) в додекаэдрических позициях структуры, а также содержание Si в тетраэдрах и суммарное содер-



Рис. 4.8. Соотношение оксидов ZrO_2 и SiO_2 в цирконе. 1 – стехиометрический циркон; 2 – циркон Бердяушского массива; 3 – Вишневогорского комплекса; 4 – Липовского жильного поля; 5 – Адуйского массива (гочки I типа). Линии А–В–расчет для твердых растворов $Hf_x Zr_{1-x} SiO_4$ (A), $U_x Zr_{1-x} SiO_4$ (B), $Th_x Zr_{1-x} SiO_4$ (B) при x=0–0.4

Fig. 4.8. ZrO₂ vs. SiO₂ in zircons



Рис. 4.9. Соотношение суммы оксидов в цирконе Адуйского массива и точечных значений U-Th-Pb-возраста

Fig. 4.9. U-Th-Pb age vs. the amount of oxides in zircon from Aduiskii massif

жание всех катионов, рассчитанное в базисе четырех атомов О, составляет в собственно цирконовой фазе (в точках I) - 0.98-1.01, 0.98-1.01 и 1.95-2.01 ат./ф.ед., соответственно. Этоуказывает на достаточно высокую степень стехиометричности твердого раствора: не фиксируется значимого недостатка катионов в позиции Si и избытка катионов в позиции Zr. Тем не менее, отсутствие в детектируемых количествах в составе образца атомов Р при наличии трехвалентных катионов У (0.01-0.03 ат./ф.ед.), Dy и Gd (до 0.002 ат./ф.ед.) позволяет предполагать наличие некоторого количества ОН-групп, необходимых для их зарядовой компенсации. В целом, это предположение согласуется с некоторым дефицитом суммарного содержания катионов (ΣMeO=96.27-99.70 мас. %). Отметим, что во всех точках исследованного циркона не фиксируется примеси атомов Са, присутствие которого в концентрациях выше 0.2 мас. %, следуя (Geisler, Schleicher, 2000), может служить индикатором вторичных химических преобразований и связанной с ними дискордантности возрастных определений.

На диаграмме UO₂-ThO₂ (см. рис. 4.7) все точки I типа минерала удовлетворительно соответствует единому тренду пропорциональной связи содержаний, т.е. потерь или привноса U и Th в состав гомогенного циркона не происходило, иными словами образец не испытывал сущест-



Рис. 4.10. Соотношение содержания элементов (Zr+Hf), (Th+U) и (Y+HREE) (a), UO₂ и ThO₂ (б) в цирконе Бердяушского массива. I, II – зоны кристалла

Fig. 4.10. Variation of (Zr+Hf), (Th+U) and (Y+HREE) (a), UO₂ vs. ThO₂ (6) in zircon from Berdyaushskii massif

венных химических преобразований, связанных с взаимодействием с водными растворами, выщелачиванием элементов, растворением и проч. В то же время распад твердого раствора, послуживший причиной фазовой неоднородности образца, мог привести к перераспределению в образце U и Th и, без сомнения, Pb. Вследствие этого можно ожидать значимых различий в значениях возраста как внутри собственно фазы циркона, так и во включениях.

На рис. 4.9 представлено соотношение суммы оксидов в цирконе Адуйского массива и «точечных» значений U-Th-Pb-возраста, определенных, следуя (Montel et al., 1996), по содержаниям U, Th и Pb в матрице циркона и в фазовых включениях. Видно, что возраст матрицы циркона (точки I типа) значимо отличается от такового для включений (точки II типа). Заметим, что согласно изотопным данным (Ферштатер и др., 2003) возраст циркона гранитных пегматитов Адуйского массива составляет порядка 256 млн. лет, т.е. по порядку величины близок к возрасту включений, в тоже время возраст собственно матрицы циркона значительно ниже и составляет порядка 150 млн. лет. Представляется, что при формировании пегматита кристаллизуется насыщенный U и Th метастабильный твердый раствор состава циркон-коффинит-торит, который в последующем распадается с выделением фазовых минеральных включений (уранинита, торита?). При этом матрица собственно циркона обедняется радиоактивными элементами и Pb, а ее возраст искажается. Представляется, что в этом случае по включениям новообразованных фаз могут быть получены более достоверные датировки. Условно схема эволюции системы представляется следующей: фазовый распад твердого раствора \rightarrow перераспределение элементов, в том числе U, Th и Pb \rightarrow обеднение по Pb матрицы циркона (ее «очищение») \rightarrow различие значений возраста матрицы циркона и включений.

4.2.2. Циркон Бердяушского гранитного массива, Южный Урал

Исследованы зерна циркона размером до 150 мкм (проба К-618). На ВЅЕ- и ЅЕ-изображении цирконов проявляется трещиноватость (илл. 42, а, б). В табл. 4.2 приведен химический состав для 8 точечных микрозондовых анализов в нескольких зернах.

Содержание примесных элементов типично для цирконов гранитоидов (Hoskin, Schaltegger, 2003): концентрация HfO₂ не превышает 2.5 мас. %, UO₂–0.44 мас. %, ThO₂–0.27 мас. %; фиксируются примеси Y, Dy, Gd, Sm, Ce, P и Ca (рис. 4.10, a); содержание Pb в образце ниже предела его обнаружения. Вариации содержания оксидов SiO₂ и ZrO₂ удовлетворительно соответствуют рассчитанным линейным зависимостям для твердых растворов Hf_xZr_{1-x}SiO₄, U_xZr_{1-x}SiO₄, Th_yZr_{1-x}SiO₄ (см. рис. 4.8). Содержание (Si+P), а также катионов (Th+U+Zr+Hf+Y +Pb+Dy+Gd+Sm+Ce+Ca) в позиции циркония и суммарное содержание всех катионов, рассчитанное в базисе четырех атомов О, составляют, соответственно, 0.99-1.02, 0.99-1.01 и 1.99-2.01 ат./ф.ед., что указывает на достаточно высокую степень стехиометричности образца. При этом в образце могут быть выделены две зоны I и II типа, заметно различающиеся по химическому составу. В зоне I, соответствующей центру зерна, содержание всех примесных элементов, в том числе U и Th (рис. 4.10, б) существенно ниже, чем на периферии в зоне II; суммарное содержание элементов в зоне I составляет 97.42–99.05, в зоне II – несколько меньше 95.82-96.52 мас. %, что позволяет предположить более высокую степень

Таблица 4.2. Химический состав (мас.%) в точках цирконов Бердяушского массива

0		Химический состав*								
Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8		
ThO ₂	0.27	0.23	0.04	0.01	0.03	0.00	0.03	0.08		
UO ₂	0.41	0.44	0.04	0.04	0.06	0.02	0.01	0.06		
PbO	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о		
ZrO ₂	59.95	60.75	64.57	64.81	64.40	65.05	64.43	64.53		
SiO ₂	31.26	31.23	31.84	32.15	31.65	32.01	31.57	32.50		
Y ₂ O ₃	0.86	0.75	0.04	0.07	0.03	0.00	0.04	0.21		
HfO ₂	1.92	2.54	1.49	1.58	1.60	1.34	1.13	1.58		
Dy ₂ O ₃	0.11	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.07	0.00		
Gd_2O_3	0.10	0.08	0.09	0.00	0.01	0.25	0.05	0.00		
P_2O_5	0.44	0.27	0.00	0.02	0.03	0.01	0.05	0.00		
CaO	0.49	0.20	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02		
Сумма	95.81	96.52	98.12	98.69	97.82	98.69	97.42	99.00		

Table 4.2. Chemical composition (wt. %) of zircon K-618

Примечание. * - точки 1, 2 соответствуют центральной зоне I зерна, остальные - периферической зоне II.



гидратации последней. Обращает на себя внимание резкое различие зон по содержанию Y, P и, особенно, Ca (рис. 4.11), что в соответствии с (Geisler, Schleicher, 2000) свидетельствует о вторичных химических преобразований в зоне II. Это предположение согласуется с отклонением зависимости UO_2 от ThO_2 от единого тренда в зоне II; можно ожидать различия значений возраста в выделенных зонах кристалла; однако провести их оценки не удается ввиду предельно низкого содержания Pb.

Рис. 4.11. Соотношение суммы оксидов и содержания элементов Y, P, Ca в цирконе Бердяушского массива

Fig. 4.11. Y, P, Ca vs. the amount of oxides zircon from Berdyaushskii massif

4.2.3. Циркон Вишневогорского щелочного массива, Южный Урал

Исследован кристалл циркона (малакона) размером до 1 см (илл. 43, б) из карбонатитового (кальцитового) прожилка, секущего нефелиновые сиениты в карьерах на северной окраине г. Вишневогорска. Минерал образует срастания с пирохлором, имеет бипирамидальный габитус и четкую огранку, окраска пятнистая от белой до цвета кофе с молоком.

В табл. 4.3 приведен химический состав циркона для 11 точечных микрозондовых анализов (всего выполнено 13 анализов, распределенных по кристаллу).

Table 4.3. Point	chemical composition	n (wt. %) of zircon	from Vishnevog	orskii complex	
таолица 4.5. А	имический состав (м	ас. %) в точках ц	иркона вишнев	огорского комп	плекса

Отогля		Химический состав*										
Оксид	2	3	4	5	7	9	10	11	12	14	2	
ThO ₂	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	
UO ₂	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
PbO	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	
ZrO ₂	65.33	65.55	65.21	65.35	65.39	65.14	65.53	65.48	65.38	65.33	65.33	
SiO ₂	32.50	32.55	32.59	32.55	32.44	32.50	32.66	32.52	32.47	32.64	32.50	
Y_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
HfO ₂	1.22	1.26	1.18	1.13	1.23	1.40	1.11	0.97	1.22	1.38	1.22	
Dy ₂ O ₃	0.00	0.06	0.00	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	
Gd ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.05	0.08	0.06	0.00	0.20	0.00	
Sm ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.02	0.07	0.23	0.12	0.09	0.01	0.08	0.00	
Ce_2O_3	0.02	0.00	0.02	0.02	0.00	0.03	0.07	0.00	0.00	0.00	0.02	
CaO	0.06	0.01	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.01	0.07	0.01	0.06	
Сумма	99.13	99.44	99.08	99.29	99.20	99.43	99.62	99.14	99.15	99.70	99.13	

Содержание примеси HfO_2 не превышает 1.4, $UO_2 - 0.01$, $ThO_2 - 0.01$, CaO - 0.07 мас. %, примесные элементы Y, P и Pb вообще не фиксируются на микрозонде. Из числа P3Э установлены Dy, Gd, Sm, Ce; при этом отмечается повышенное (0.08–0.22 мас. %) по сравнению с пробой K-618 содержание Sm_2O_3 . Содержание SiO₂ и ZrO₂ близко к таковому в стехиометрическом цирконе; их вариации по зерну незначительны (см. рис. 4.5). Содержание катионов (Th+U+Zr+Hf+Dy+Gd+Sm+Ce+Ca) в додекаэдре, атакже Si в тетраэдре и суммарное содержание всех катионов, рассчитанное в базисе четырех атомов О, составляет 1.00–1.01, 1.00 и 2.00–2.01 ат./ф.ед., соответственно (состав минерала близок к стехиометрическому). Зональности не выявлено. В большинстве точек кристалла значение суммарного содержания оксидов катионов (ΣMeO=98.28– 99.70 мас. %) близко к 100 %, что указывает на низкую степень гидратации образца.

4.2.4. Циркон из контаминированных гранитных пегматитов Липовского жильного поля, Средний Урал

Исследовано зерно циркона (проба Лип.) белой окраски, корродированное, сахаровидного облика, размером до 0.5–0.6 мм, отобранное из пегматитовой жилы в заброшенном карьере №7 месторождения силикатно-никелевых руд. Пегматит мощностью до 50–70 см залегает среди массивных серпентинитов. Жила подвержена влиянию коры выветривания, вследствие чего выделенные из нее цирконы трещиноваты. На BSE-изображении зерна циркона проявляется неоднородность (илл. 43, а), обусловленная присутствием включений уранинита, а также других неидентифицированных минеральных фаз.

В табл. 4.4 приведен химический состав циркона для 9 точечных микрозондовых анализов (всего выполнено 30 анализов, распределенных по всему неоднородному кристаллу).

Для образца характерны значительные вариации содержания матричных элементов Zr и Si, высокие концентрации примесей, а также крайне низкие значения суммарного содержания оксидов катионов (Σ MeO=69.40–92.78 мас. %), что указывает на высокую степень нестехиометричности образца (его гидратации?). Соотношение оксидов SiO₂ и ZrO₂ изменяется в образце нерегулярно (см. рис. 4.8), при этом выделить связь с образованием какого-либо твердого раствора с цирконом не удается. Содержание HfO₂ варьирует от 3.97 до 7.95 (что близко к таковому в цирконе Адуйского массива), UO₂=0.27–2.05, ThO₂=0.20–2.76 мас. %; не исключено, что высокие концентрации U и, особенно, Th могут быть

Таблица 4.4. Химический состав (мас. %) в точках циркона Липовского жильного поля

Оконд	Химический состав									
Оксид	9	12	13	17	19	20	21	26	27	
ThO ₂	0.78	2.76	0.98	2.10	0.48	1.28	0.20	2.51	0.19	
UO,	0.97	1.48	1.94	1.03	1.62	0.44	0.95	0.82	1.07	
PbO	0.00	0.07	0.00	0.04	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	
ZrO ₂	38.50	40.54	51.68	40.29	47.64	46.87	48.04	37.94	48.56	
SiO ₂	26.15	24.75	27.06	23.81	26.06	29.04	26.51	24.05	27.44	
Y ₂ O ₃	4.83	3.64	2.06	3.58	3.13	2.42	2.96	4.89	3.28	
HfO ₂	7.17	6.38	5.97	7.04	6.30	6.58	6.29	7.95	6.55	
Nd_2O_3	0.00	0.09	0.00	0.02	0.06	0.04	0.00	0.17	0.03	
P_2O_5	1.01	0.89	1.09	0.69	1.02	1.81	1.07	1.31	1.70	
CaO	2.98	1.48	1.33	1.85	1.51	1.24	1.29	1.63	0.77	
Dy ₂ O ₃	0.59	0.86	0.33	0.97	0.51	0.20	0.56	1.23	0.76	
Gd ₂ O ₃	0.40	0.17	0.30	0.25	0.39	0.30	0.36	0.61	0.09	
Sm ₂ O ₃	0.17	0.10	0.05	0.10	0.00	0.18	0.07	0.19	0.00	
Сумма	83.56	83.28	92.78	81.78	88.72	90.39	88.33	83.30	90.45	

Table 4.4. Chemical composition (wt. %) of zircon Lip.



Рис. 4.12. Соотношение содержания элементов (Zr+Hf), (Th+U) и (Y+HREE) в цирконе Липовского жильного поля

Fig. 4.12. Variation of (Zr+Hf), (Th+U) and (Y+HREE) in zircon Lip.

связаны с присутствием в образце субмикронных (?) включений ториевых минералов, недетектируемых на BSE-изображениях. Корреляции содержания UO₂, ThO₂ и PbO в образце не установлено.

Из рис. 4.12 видно, что в катионном составе образца значительна доля (Y+HREE). Содержание У₂О₂ варьирует для большинства точек от 1.33 до 5.18 мас. %, что близко к таковому в цирконе Адуйского массива; при этом суммарная концентрация оксидов РЗЭ (Nd₂O₂+ Pr₂O₂+ Dy₂O₂+Gd₂O₂+SmO) значительно выше (0.06-2.19 мас. %), чем в цирконе Адуйского массива. Корреляции содержания У и Р не выявлено (рис. 4.13). Обращает на себя внимание высокое (0.77-3.44 мас. %) содержание СаО (см. рис. 4.13), что свидетельствует о процессах вторичного химического преобразования образца. Этот вывод не противоречит как высокому содержанию актиноидов и, следовательно, высокой степени радиационного разрушения минерала, так и выводу о значительной гидратации образца. Таким образом, исследуемый образец представляет собой существенно преобразованный, гидратированный, сильно метамиктизированный циркон, по-видимому, его U-Th-Pb-система не является замкнутой. Корректное химическое датирование подобных образцов затруднительно.



Рис. 4.13. Соотношение суммы оксидов и содержания элементов Y, P, Ca в цирконе Липовского жильного поля

Fig. 4.13. Y, P, Ca vs. the amount of oxides zircon Lip.

В то же время отметим, что при исключении из рассмотрения ряда точек в краевых зонах, в которых концентрация Са наиболее высока, по-видимому, вследствие их расположения в области микротрещин и пор, прослеживается корреляция (см. рис. 4.13) содержания СаО и степени его отклонения от стехиометрии (гидратации циркона?). Такая корреляция позволяет предполагать наличие в образце закономерной связи степени его преобразования, а значит, и величины потерь U, Th и радиогенного Pb с дозой облучения и гидратацией. В этом случае некоторые оценки возраста могут быть выполнены по методике (Geisler, Schleicher, 2000) с использованием построения зависимости значений точечного возраста от содержания СаО с последующей экстраполяцией полученной зависимости к нулевой концентрации СаО.

4.3. Рентгенография цирконов*

4.3.1. Радиационное повреждение цирконов по рентгенографическим данным

Дифрактограммы всех исследованных нами цирконов характеризуются наличием четких брегговских максимумов (см. рис. 1.2); при этом их интенсивность, ширина и угловое положение на рентгенограмме несколько варьируют по образцам: на рис. 4.14 продемонстрированы вариации формы рефлекса 200 в области углов 20~27°; заметим, что данный пик «не усложнен» наложениями, связанными с линиями разрешенного Ка-дублета при более высоких значениях 20. Отмечено, что профиль пика 200 достаточно значимо варьирует: пик достаточно узкий, симметричный и высокоинтенсивный в цирконах, для которых положение рефлекса сдвинуто в область повышенных значений 20, т.е. постоянная их решетки а имеет минимальное значение. По мере смещения рефлекса в область меньших углов, пик уширяется, уменьшается по интенсивности, а также у него начинает проявляться асимметрия – уширение со стороны малых углов. Заметим, что в исследованных нами цирконах диффузное рассеяние со стороны больших углов от брегговских рефлексов, характерное для высоко-разупорядоченных проб (см. рис. 1.3, Murakami et al., 1991), не регистрируется. Полученные данные с учетом результатов ранних исследований (Weber, 1990; Murakami et al., 1991; Rios et al., 2000б) свидетельствуют о том, что все изученные нами образцы соответствуют первой стадии радиационного повреждения с D_а <3.0·10¹⁸ α-расп./г. Сдвиг брегговских рефлексов и радиационное расширение циркона на этом этапе связаны с расширением кристаллической фазы за счет возникновения дефектов; доля аморфной фракции мала (менее 20 %); при этом первая точка перколяции, соответствующая началу соединения между собой аморфных областей, еще не достигнута. Уширение рефлексов обусловлено полями структурных напряжений в областях, окружающих дефекты. Отметим, что асимметрия пиков, в частности, наблюдаемое на рис. 4.14, а асимметричное уширение рефлексов в сторону малых углов может быть следствием наложения рефлексов с несколько различающимися значени-



Рис. 4.14. Пик 200 на дифрактограмме цирконов различного генезиса: 1 – К-1137, 2 – 98с, 3 – Бл2, 4 – 94с, 5 – Z1, 6 – К-1251, 7 – К-618, 8 – К-1098 (пики нормированы по интенсивности; пунктир - положение брегговского пика в наименее поврежденном образце К-1137) (а). Асимметричное уширение рефлекса со стороны малых углов за счет наложения пиков, соответствующих областям с различной степенью радиационного повреждения (б), согласно (Murakami et al., 1991)

Fig. 4.14. Profile of 200 peak for zircons with different α -decay dose (a). The graphic illustration of three overlapping peaks (6) (Murakami et al., 1991)

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Галаховой О.Л.



Рис. 4.15. Вариации значений постоянных решетки *а* и *с* в цирконах различной степени радиационного повреждения. Залитые круги: 1 - K-1137, 2 - 98c, 3 - Бл2, 4 - 94c, 5 - Z1, 6 - K-1251, 7 - K-618, 8 - K-1098, 9 - K-1177, 10 - K-653; незалитые круги – данные (Yu et al., 2001; Trachenko, 2001; Hazen, Finger, 1979; Robinson et al., 1971; Finch et al., 2001; Mursic et al., 1992; Wyckoff, 1965; Rios et al., 2000)

Fig. 4.15. Variation of *a* and *c* lattice constants in zircons with different degree of radiation damage

ями угла, ширины и интенивности (рис. 4.14, б). Такой эффект может наблюдаться, в частности, вследствие зональности или структурной гетерогенности кристаллов.

Анализ положения и профиля пика 200 в разных цирконах свидетельствует о том, что пробы К-1137, 98с, Бл2 характеризуются наибольшим структурным совершенством – у них сдвиг пика в сторону малых углов минимален; напротив, для образцов Z1, K-1251, K-618 и 1098 типична высокая степень структурной неоднородности и наибольшее радиационное повреждение – у них уширение и асимметрия брегговских рефлексов максимальны.

Значения постоянных решетки *a* и *c* (рис. 4.15, а), определенные по положению рефлексов также позволяют выполнить оценки степени радиационного повреждения цирконов. В пробах К-1137, 1177, Бл2, 94с и Z1 пропорциональное увеличение постоянных решетки а и с не превышает 0.09 и 0.07 % относительно высоко-кристаллического образца. Напротив, в пробах К-1251, 618, 1098 и 653 увеличение постоянных решетки более значимо и анизотропно: рост постоянной с составляет 0.4-0.8 % и превышает таковой (0.3-0.4 %) для а. Подобное изменение типично для природных образцов на ранней степени деструкции; его связывают с анизотропным восстановлением структуры (преимущественно вдоль направления а) за счет различного сочленения полиэдров в цирконе в направлениях а и с. Полученные нами вариации постоянных решетки соответствуют общему тренду изменения а и с в природных образцах, известному в литературе. Радиационное расширение объема элементарной ячейки кристаллической фракции в образцах К-1137, 98с, Бл2, 94с, Z1 и К-1177 составляет не более 0.3 %, а в образцах К-1251, 618, 1098, 653 – 1.3–1.4 % (рис. 4.15, б). Согласно (Weber et al., 1993, 1994), доза облучения в первом случае составляет менее 10¹⁸, во втором случае – порядка 2.0·10¹⁸ а-расп./г.

Таким образом, по данным рентгенографии все изученные нами образцы соответствуют первой стадии радиационного повреждения структуры, при этом доля аморфной фракции в них невелика, а доза автооблучения составляет менее 10¹⁸ α-расп./г в наиболее совершенных пробах и порядка 2.0·10¹⁸ α-расп./г в наиболее поврежденных. Полученные оценки D_а для структурно совершенных образцов не противоречат значениям дозы облучения, рассчитанной по значениям их возраста и концентрации радиоактивных элементов, в частности, для проб Z1 и K1137 оценки доз дают значения 0.02·10¹⁸ и 0.14·10¹⁸ а-расп./г, соответственно; при этом для наиболее дефектного образца рентгенографическая оценка D_а заметно ниже расчетной дозы облучения (4.4·10¹⁸ α-расп./г). Представляется, что это может свидетельствовать о частичном восстановлении его кристаллической структуры в некотором термальном событии в процессе геологической истории.

4.3.2. Термическое восстановление радиационно-поврежденных цирконов

Известно, что при термическом воздействии происходит восстановление кристаллической структуры радиационно-поврежденного циркона. Нами выполнены дифракционные исследования поврежденных цирконов К-618 и 653 после их изохронного отжига на воздухе продолжительностью 900 с. Изменение профиля пика 200 в процессе отжига представлено на рис. 4.16; видно, что при этом происходит уменьшение ширины, рост интенсивности и сдвиг бреггов-



Рис. 4.16. Изменение профиля пика 200 на дифрактограммах циркона К-618 при его изохронном отжиге при 523 (1), 783 (2), 893 (3), 1223 (4) и 1323 К (5)

Fig. 4.16. Profile of 200 peak in zircon K-618 after annealing under 523 (1), 783 (2), 893 (3), 1223 (4) and 1323 K (5) temperatures

ских рефлексов в высокоугловую область, что свидетельствуют об отжиге дефектов и структурных напряжений в цирконе, а также уменьшении постоянных его решетки.

Значения постоянных решетки циркона в процессе его отжига изменяются немонотонно (рис. 4.17, а), в частности, при температурах отжига до 873–893 К происходит преимущественное уменьшение параметра решетки a при малом изменении параметра c; при этом ширина брегговских рефлексов (рис. 4.17, б) уменьшается, причем наиболее существенно при температурах 673–873 К. При температуре 873–893 К параметр a и ширина брегговского рефлекса 400 достигают минимальных значений и при дальнейшем росте температуры практически не изменяются. Уменьшение элементарной ячейки при температурах выше 873–893 К происходит за счет параметра c. Параметры a



Рис. 4.17. Вариации ширины брегговского пика 400 (а) и постоянных решетки (б) цирконов К-618 (залитые круги) и 653 (незалитые круги) (а) и ширины брегговского пика 400 (б) при изохронном отжиге проб в течение 900 с: 1, 2 – исходные образцы, 3–13 – после отжига при 423, 523, 673, 783, 873, 893, 1073, 1223, 1273, 1323 и 1523 К

Fig. 4.17. The width of Bragg peak 400 (a) and the lattice constant a (6) vs the lattice constant c of K-618 and K-658 zircon samples after isochronous annealing over of 900 s

и *с* решетки циркона Бердяушского массива после его отжига при 1523 К составляют 6.618 и 5.991 Å, соответственно; остаточное расширение объема элементарной ячейки относительно идеального кристаллического циркона составляет $\Delta V/V_{\mu\pi} = 0.7$ %.

Полученные данные согласуются с результатами изучения процесса рекристаллизации циркона в работах (Farges, 1994; Zhang et al., 2000; Geisler et al., 2001; Geisler, 2002), согласно которым на первой стадии отжига происходит рекомбинация точечных дефектов в наиболее поврежденных кристаллических областях, причем процесс залечивания точечных дефектов различен в разных кристаллографических направлениях (преимущественно он происходит вдоль оси *а*). Последнее связано с различ-

Рис. 4.18. Термогравиметрические данные для циркона К-618. 1, 2 – кривые ТГ и ДТА. І–ІІ – экзо-эффекты, ІІІ – эндоэффект. Дериватограф Diamond TG-DTA, скорость нагрева 10 °К/мин

Fig. 4.18. Thermogravimetric and differential thermal analysis data for zircon from Berdyaushskii massif

ным способом сочленения полиздров SiO, и ZrO_° в направлениях *а* (общими вершинами) и с (общими ребрами), что обеспечивает облегченную релаксацию структурных напряжений в плоскости (ab). Вторая стадия, как правило, связывается с ростом кристаллической фазы образца за счет аморфной фракции в процессе эпитаксиальной рекристаллизации. Температурные интервалы структурных преобразований зависят от условий отжига (состава атмосферы и продолжительности), а также степени радиационного повреждения образца. Из данных работы (Geisler, 2002), в которой отжиг при разных температурах и длительности проводился на воздухе, а структура анализировалась с использованием рамановской спектроскопии, следует, что для циркона средней степени повреждения при отжиге в течение 1200 с реализуется следующая последовательность структурных преобразований. При температурах менее 900 К значимых преобразований не фиксируется; при 900 К<Т<1160 К происходит анизотропный (преимущественно вдоль оси а) отжиг дефектов в сильно поврежденных кристаллических областях; при 1160 K<T<1260 К эпитаксиальная рекристаллизация циркона из аморфной фракции; кроме того, в цитированной работе выделена третья стадия рекристаллизации при температурах выше 1260 К – анизотропный (преимущественно вдоль оси *c*) отжиг высокостабильных дефектов в кристаллической фракции и окончательная рекристаллизация циркона. Отметим, что в ряде работ сообщалось о возникновении промежуточных продуктов рекристаллизации в процессе отжига радиационно-поврежденного циркона – наноразмерных фаз кварца и бадделеита; в работе (Capitani et al., 2000) сообщалось об их обнаружении методом просвечивающей электронной микроскопии после отжига цирконов при 1200 К в течение 3600 с.

Для получения более полной информации о физических процессах при отжиге цирконов нами выполнено их термогравиметрическое исследование. На типичной кривой ДТА метамиктного циркона Бердяушского массива К-618 проявляется ярко выраженный экзоэффект I в диапазоне температур 540–710 К (максимум при 600 К), экзоэффект II при 1080–1300 К (максимум 1225 К) и эндоэффект III при 1300– 1470 К (максимум при 1370 К) (рис. 4.18).

Первый экзоэффект наблюдается в интервале температур, соответствующих максимальной скорости уменьшения массы образца при 570-590 К. Ранее (Краснобаев и др., 1976) подобный экзоэффект наблюдался для гидратированных цирконов; в цитированной работе потери массы в указанном температурном интервале связывались с освобождением ОН--группировок, замещающих SiO₄-тетраэдры в структуре минерала. Это предположение не противоречит приведенным выше данным по составу циркона Бердяушского массива, согласно которым суммарное содержание оксидов элементов существенно ниже 100 % и возможно значимое содержание в образце воды (ОН-групп?). Эндоэффект, соответствующий потере воды при температуре 570-590 К, на кривых ДТА нами не наблюдался, по-видимому, в связи с преобладанием экзоэффекта в данной области температур. Установлено, что экзоэффект 570-590 К исчезает после отжига образца до 970 К, однако вновь восстанавливается после лабораторного облучения образца электронами на импульсном ускорителе с энергией электронов 140-150 кэВ, длительностью импульса 2 нс, при электронном токе в импульсе 10^3 A и числе импульсов – 500.



Можно предположить, что экзоэффект при 570– 590 К обусловлен выделением энергии при перестройке структуры радиационных центров при их отжиге. С учетом совпадения температур первого экзоэффекта и дегидратации можно также предполагать определенную взаимосвязь этих процессов, например, участие дегидратации в процессе разрушения радиационных центров.

Второй экзоэффект при 1080–1300 К ранее (Краснобаев и др., 1976) связывался с кристаллизаций ZrSiO₄; эта интерпретация согласуется с результатами рентгенографического анализа и ИК-спектроскопии. Эндоэффект при 1290– 1470 К совпадает по температуре с потерей массы образцом в области 1220–1470 К с максимальной скоростью потерь при 1370 К. Структурные перестройки при отмеченных температурах интерпретированы как связанные с отжигом высокостабильных дефектов в кристаллической фракции, сопровождающимся дальнейшей рекристаллизацией циркона (Geisler, 2002). Можно предполагать, что обнаруженный эндоэффект связан с дегидратацией кристаллических областей на завершающей стадии рекристаллизации.

Таким образом, рентгенографические данные несут информацию о процессах термического восстановления структуры радиационноповрежденного циркона; полученные нами результаты не противоречат двухстадийной модели термического восстановления структуры метамиктного циркона, первая стадия которой соответствует рекомбинация точечных дефектов в поврежденных кристаллических областях преимущественно вдоль оси а, а вторая – росту кристаллической фазы (эпитаксиальной рекристаллизации). Данные термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что на первой стадии вероятна дегидратация образцов и перестройка их структуры, связанная с разрушением радиационных центров; на следующих стадиях проявляются процессы кристаллизации циркона из аморфной фракции, а также, предположительно, дегидратация кристаллических областей минерала.

4.4. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным РФЭ-спектроскопии*

В настоящем разделе выполнено экспериментальное исследование влияния атомного разупорядочения на электронную структуру и химическую связь в минерале цирконе. Рассмотрены природные образцы, различающиеся степенью структурного совершенства: из кимберлитовой трубки Мир, Якутия (Z1), из гранитоидов Бердяушского массива К-618 и из гранулитов Соколовского массива, Урал, К-1251. Оценочные значения дозы автооблучения составляют 0.02·10¹⁸ и 4.4·10¹⁸ α-расп./г для высококристаллического циркона Z1 и цирконов К-618 и К-1251 средней степени радиационного повреждения с долей аморфной фракции порядка 20 %.

РФЭ-спектроскопия остовных уровней О, Si и Zr в цирконе. Типичный РФЭ-спектр циркона приведен на рис. 4.19. Электроны остовных уровней формируют интенсивные пики на спектре в области значений энергий 530–540 (O1s), 335–355 (Zr 3p_{3/2},3p_{1/2}), 170–195 (Zr 3d_{5/2},3p_{3/2}), 155– Положения максимумов и значения ширины полос остовных уровней О, Si и Zr в цирконах с различной степенью радиационного повреждения приведены в табл. 4.5; видно, что положение максимума Ols-линии сдвигается в область высоких энергий на 0.4 эВ, а ее ширина увеличивается на 0.8 эВ при переходе от высококристаллического образца к частично разупорядоченным (метамиктным). Аналогичный, но менее выраженный эффект (сдвиг на 0.1–0.4 эВ и уширение на 0.5 эВ) наблюдается и для Si2pлинии. Напротив, энергия и ширина линии остовного уровня Zr3d практически нечувствительны к разупорядочению образцов.

Известно (Зигбан и др., 1971), что энергия Ols уровня в оксидах весьма чувствительна к состоянию химической связи атомов О и катионов: заряду О, степени ковалентности связи катион-кислород и структуре ближайшего окру-

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Кузнецовым М.В., Ивановским А.Л.

¹⁶⁵ эВ (Si2s) и неразрешенные пики в области 95– 110 эВ (Si 2p_{3/2}, 2p_{1/2}) (на рис. 4.19 пики в области 285–290 эВ обусловлены углеродом C1s из напыленного на поверхность кристалла слоя).

Рис. 4.19. О1s спектры цирконов Z1 (1) и K-618, 1251 (2) и их разложение на индивидуальные компоненты O_1 и O_2 формы функции Войгта. О1s спектр кварца согласно (Guittet et al., 2001)

Fig. 4.19. O1s spectra of zircons Z1 (1) and K-618, 1251 (2) and their O_1 and O_2 component decomposition by Voigt function. O1s spectrum of quartz according (Guittet et al., 2001)

жения атомов О. В связи с этим представляется интересным выполнить анализ влияния на форму и положение O1s линии в цирконе вариаций степени разупорядочения его структуры. Из рис. 4.19 видно, что O1s полоса как в высококристаллическом, так в частично-метамиктных образцах не является элементарной и может быть представлена в виде суперпозиции двух индивидуальных компонент, имеющих форму функции Войгта, соответствующих двум типам неэквивалентных атомов О, и О, с энергиями связи 530.95 и 532.30 эВ, соответственно. Отмечено, что концентрация атомов О отлична от нуля даже в высококристаллическом образце Z1 и составляет порядка 20 % от содержания О₁; в радиационно-поврежденных образцах концентрация атомов О, увеличивается до 60 %. При этом энергия O₁1s уровня близка к энергии 1s-линии атома О в синтетическом цирконе (Guittet et al., 2001), на основании чего она может быть приписана регулярным атомам трехкоординированного кислорода O (Si, Zr, Zr) в кристаллической структуре циркона. Уровень O,1s значимо сдвинут в сторону больших энергий и близок к энергии O1s уровня в кварце. Для решения вопроса о природе атомов О, нами привлечены результаты квантовохимических расчетов (см. главу 5 настоящей работы) эффективных зарядов атомов О в идеальном кристаллическом цирконе и в цирконе, содержащем радиационные дефекты – вакансии и дивакансии атомов O (группировки SiO_3^{2-} и SiO_2^{0}).

На рис. 4.20 приведено сопоставление экспериментальных значений химического сдвига Ols уровней в цирконе, кварце и бадделеите по данным РФЭ-спектроскопии с расчетными эффективными зарядами атомов О, полученными нами на основе квантовохимического моделирования регулярных фрагментов этих соединений и дефектных комп-

Табл. 4.5. Положения максимумов и значения ширины полос остовных уровней O, Si и Zr в цирконах с различной степенью радиационного повреждения, кварце и бадделеите

Table 4.5. The energy and the band width of O1s, Si2p and Zr3d levels in zircons with different radiaton damage degree, quartz and baddeleyite

No Officiary			Энергия связ	зи и ширина линии РФ	рина линии РФЭ спектра, эВ		
145	Образец		Ols	Si2p	Zr3d		
		Z1	531.0, 2.06	101.5, 1.8	182.7, 1.77		
1	II	К-618	531.4, 2.85	101.9, 2.3	182.8, 1.96		
	циркон	К-1251	531.4, 2.81	101.6, 2.35	182.4, 1.9		
		C*	531.3, 2.3	101.8, 2.0	182.95, 1.8		
2	Кварц*	·	532.7, 2.0	103.15, 2.0	-		
3	Бадделеит*		530.0, 1.4	-	181.9, 1.4		

Примечание. * - синтетический циркон, кварц и бадделеит согласно (Guittet et al., 2001).



лексов SiO₃²⁻ и SiO₂⁰ в цирконе (данные для кварца и бадделеита, согласно Guittet et al., 2001). Видно, что реализуется линейная зависимость величины эффективного заряда и значения химического сдвига в ряду соединений кристаллический циркон – кварц – бадделеит. Атомы О в дефектных фрагментах SiO₃²⁻ и SiO₂⁰ характеризуются более ковалентным химическим связыванием с атомами Si и пониженными значениями эффективных зарядов по сравнению с таковыми для атомов О в регулярных SiO₄⁴⁻-тетраэдрах; значения их эффективных зарядов, обозначенные стрелками на рис. 4.20, близки по величине к заряду атомов О в кварце. Можно полагать, что при высоких концентрациях вакансионных дефектов атомы О указанного типа могут быть выявлены на РФЭ-спектре в виде отдельной высокоэнергетической компоненты с малым химическим сдвигом относительно кварца. Представляется, что наблюдаемая нами полоса O₂1s с энергией 532.30 эВ может быть сопоставлена с атомами О дефектных группировок SiO_3^{2-} и SiO_2^{0} ; рост концентрации указанной полосы с ростом степени радиационного повреждения циркона не противоречит такой интерпретации. Отметим, что значительная концентрация атомов О₂ в цирконе Z1 низкой степени радиационного повреждения может быть связана также с наличием в нем ростовых дефектов.

Методом атомистического моделирования нами выявлена существенная релаксация структуры циркона при образовании точечных дефектов SiO₃²⁻ и SiO₂⁰ (см. главу 5). В частности, показано, что имеет место сдвиг близлежащих тетраздров SiO₄ по направлению к дефектным тетраэдрам и формирование связей Si-O-Si, отсутствующих в исходной структуре циркона. Таким образом, формирование кислородных вакансий можно рассматривать в качестве начальной стадии полимеризации кремнекислородных тетраэдров, которая хорошо известна для цирконов с высокой степенью радиационной деструкции (Farnan, 1999; Farnan, Salje, 2001). Появление полосы O,1s в образцах низкой (средней) степени радиационного повреждения может быть интерпретировано как проявление цепочечных фрагментов Si-O-Si на начальной стадии полимеризации кремнекислородной подрешетки циркона.

РФЭ-спектроскопиявалентнойполосыциркона. Непосредственная информация о формировании химической связи может быть получена путем анализа валентной полосы соединения. Химический сдвиг полосы O1s, Эв



Рис. 4.20. Сопоставление экспериментальных значений химического сдвига Ols уровней в цирконе, кварце и бадделеите по данным РФЭ-спектроскопии с расчетными значениями эффективных зарядов атомов O. Химический сдвиг Ols в кварце принят равным нулю. Сплошная линия – химический сдвиг O₂ls в цирконе; стрелки – вычисленные значения эффективных зарядов атомов O дефектов SiO₃²⁻ и SiO₂⁰ в цирконе. Кварц и бадделеит согласно (Guittet et al., 2001)

Fig. 4.20. Comparison of experimental chemical shift data of Ols level in zircon, quartz and baddeleyite according XPS with calculated values of oxygen effective charges. XPS data for quartz and baddeleyite according to (Guittet et al., 2001)

На рис. 4.21 приведены расчетные и экспериментальные РФЭ-спектры валентных состояний циркона с различной степенью атомного радиационного разупорядочения.

Сопоставление расчетного и экспериментального спектров высококристаллического циркона Z1, с одной стороны, свидетельствует об удовлетворительном воспроизведении в расчетах основных особенностей валентной полосы, подтверждая, тем самым, корретность выполненного нами моделирования (см. главу 5). С другой стороны, такое сопоставление позволяет интерпретировать природу максимумов в экспериментальных спектрах. Верхняя часть валентной полосы образована 2s, 2p-состояниями атомов О, что типично для большинства оксидов, с примешиванием 3s, 3p-состояний Si и 4d-состояний Zr. Ширина O2s-подзоны составляет 1.8 эВ, ширина О2р-подзоны – 6.0 эВ; общая ширина полосы кислородных состояний $\Delta E = 18.1$ эВ. Состояния Zr4p Zr образуют узкие пики в глубине валентной зоны, их энергия на 6.5 эВ больше энергии максимума О2ѕ-подзоны.



Рис. 4.21. Расчетный (а) и экспериментальные (б, в) РФЭ-спектры валентной полосы высококристаллического (1) и радиационно-разупорядоченных (2) цирконов

Fig. 4.21. Calculated (a) and experimental (б, в) XPS of valence band for crystalline (1) and radiation-damaged (2) zircon

Основное отличие спектров валентной полосы радиационно-разупорядоченных образцов К-618 и К-1251 состоит в сдвиге О2s-полосы вглубь валентной зоны на величину порядка 2 эВ. Этот экспериментальный результат согласуется с расчетными данными (см. главу 5), согласно которым должно иметь место увеличение ширины

валентной O2s, 2p-полосы за счет роста ковалентности химического связывания в дефектных областях циркона, а также в высокополимеризованной (каркасной) структуре кварца. Отметим, что аналогичная закономерность – уширение энергетических зон кислородных состояний при переходе от структур с трехкоординированным атомом O (Si, Zr, Zr) к структуре с двухкоординированным (мостиковым) атомом О (Si, Si) - наблюдалась нами ранее и в стеклообразных фосфатах (Зацепин и др., 1997). Таким образом, изменение электронной структуры и характеристик химического связывания в радиационно-поврежденных образцах может быть обнаружено в РФЭ-спектрах валентной полосы циркона по уширению подзоны его кислородных состояний.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Экспериментально обнаружены изменения электронной структуры и характеристик химического связывания в радиационно-поврежденных образцах циркона низкой и средней степени радиационной деструкции. Эффекты атомного разупорядочения наиболее значимо проявляются в РФЭ-спектрах остовных Ols состояний (в меньшей степени, в спектрах остовных Si 2p-состояний) и валентной полосы циркона. Сопоставление с результатами квантовохимического моделирования показывают, что изменения спектров связаны с формированием кислородных вакансий и увеличением степени ковалентности химической связи в дефектных областях структуры – вблизи кислородных вакансий. С учетом данных атомистического моделирования структурной релаксации кислородных вакансий сделан вывод о том, что изменения электронного строения циркона низкой (средней) степени радиационного повреждения связаны с начальным этапом полимеризации его структуры.

4.5. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным рамановской и рентгеновской эмиссионной спектроскопии

В настоящем разделе выполнено экспериментальное исследование влияния атомного разупорядочения на электронную структуру, колебательные спектры и химическую связь в минерале цирконе. Рассмотрены природные образцы, различающиеся степенью структурного совершенства: из кимберлитовой трубки Мир, Якутия (Z1), из гранулитов Салдинского комплекса (К-1137) и из гранитоидов Бердяушского массива (К-618).

4.5.1. Разупорядочение структуры циркона по данным рамановской спектроскопии*

Влияние природного автооблучения. Рамановские спектры исследованных проб представлены на рис. 4.22; спектры циркона Z1 и К-1137 характерны для кристаллических разностей (Уилкинсон, 1977), а спектр образца К-618 – для частично-метамиктных (Palenik et. al, 2003). В спектре присутствуют интенсивные полосы собственных колебаний тетраэдров SiO₄ - 439, 975 и 1008 см⁻¹, связанные с симметричными деформационными колебаниями v₂(SiO₄), симметричными валентными колебаниями v₁(SiO₄) и антисимметричными валентными колебаниями $v_{2}(SiO_{4})$, соответственно. Также на спектре проб в области ниже 400 см⁻¹ фиксируются полосы, обусловленные вращательными и решеточными модами. Наиболее интенсивной в спектре является полоса v₃; при этом ее интенсивность зависит от ориентации кристалла относительно направления возбуждения, на что указывалось и ранее (Уилкинсон, 1977). Согласно (Palenik et.al, 2003; Nasdala et. al, 2005), ширина и положение в спектре полосы v, чувствительны к степени радиационного разупорядочения структуры циркона; для образцов, не испытавших существенных термических воздействий в процессе геологической истории и, таким образом, сохранивших накопленные структурные повреждения, для области малых доз (0.01–0.15·10¹⁸ α-расп./г) установлена (Nasdala et. al, 2001) линейная связь между дозой природного самооблучения D_a^{расч} и шириной полосы v₃. Для образцов, отклоняющихся от указанного соотношения, предполагается частичное залечивание повреждений при термальных воздействиях и вводится понятие эквивалентной дозы D_а мак дозы природного автооблучения, необходимой для создания наблюдаемой по рамановским спектрам степени радиационной деструкции минерала, не подвергавшегося термальным воздействиям.

В табл. 4.16 представлены параметры полосы v_3 рамановских спектров изученных нами цирконов, а также значения эквивалентной дозы облучения $D_{\alpha}^{\text{рам}}$, определенные по ширине полосы v_3 в соответствии с установленной в работе (Nasdala et. al, 2001) взаимосвязью этих параметров. Низкое значение ширины полосы v_3 спектра образца Z1 характерно для высококрис-



Рис. 4.22. Рамановские спектры цирконов Z1, К-1137, К-618 (1–3)

Fig. 4.22. Raman spectra of Z1, K-1137, K-618 (1-3) zircons

таллических цирконов с малой степенью радиационного разупорядочения структуры; значение эквивалентной дозы ($0.03 \cdot 10^{18} \alpha$ -расп./г) для циркона Z1 также минимально и близко к значению $0.02 \cdot 10^{18} \alpha$ -расп./г, полученному по содержанию радиоактивных элементов и возрасту пробы. Установлено, что спектры, полученные от слоев кристалла, различающихся по глубине от его поверхности, практически одинаковы, что указывает на однородность строения циркона Z1.

В образцах К-1137 и К-618 полоса v_3 несколько уширена и сдвинута в область низких энергий; это согласуется с повышенным значением дозы автооблучения этих проб, с повышенной степенью их структурной неупорядоченности и увеличенными значениями параметров их элементарной ячейки. Полученные данные соответствуют общему тренду изменения (линия A на рис. 4.23) положения полосы v_3 от ее ширины в природных автооблученных цирконах (Nasdala et. al, 2002). Заметим, что значения эквивалентной дозы для образца К-618 несколько ниже оценочного значения, полученного на основе данных

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Главатских С.П., Вовкотруб Э.Г.



Рис. 4.23. Положение полосы v_3 на спектрах и ее ширина в цирконах различного генезиса. 1–3 – образцы Z1, К-1137, К-618 в исходном состоянии; 4, 5 – образец Z1 после облучения ионами Не и протонами; 6 – данные работы (Nasdala et.al, 2002). Тренды I и II – изменение степени радиационного повреждения при природном автооблучении и лабораторном облучении

Рис. 4.23. Raman shift vs. the band width for v_3 band in Raman spectra of zircons

о содержании радиоактивных элементов и их возраста; представляется, что это может быть отражением термальных процессов, которым подвергались пробы.

Разупорядочение структуры цирконов при лабораторном облучении. На рамановских спектрах образца Z1, облученного ионами Не (рис. 4.24), фиксируются те же полосы колебаний, но несколько уширенные, что и в спектре исходного. Кроме того в спектре облученного образца проявляется значительный люминесцентный фон, связанный с возбуждением зондирующим лазером с длиной волны 514 нм центров свечения, характерных для разупорядоченного циркона. Аналогичный фон наблюдался нами и ранее (Вотяков и др., 2000) в спектрах рассеяния природных метамиктных цирконов при возбуждении их лазером с длиной волны 488 нм. Представляется, что в спектрах проявляется край известной широкополосной желтой люминесценции циркона с максимумом

Ma	05	C-ož over	Параметры по	олосы v ₃ , см ⁻¹	D _α ^{pam} , 10 ¹⁸ α-pacπ./Γ	
JNO	Образец	СЛОИ, МКМ	Положение	Ширина		
		0	1008.0	4.8		
		5	1008.4	4.3		
1	Z1	10	1008.4	4.3	0.03	
		15	1008.4	4.0		
		20	1008.4	4.4		
2	К-1137	0	1006.7	5.4	0.4	
3	К-618	0	999.0	14.6	1.1	
		0	1007.7	11.2	0.8	
		5	1009.0	9.7	0.7	
4	Z1(He ⁺)	10	1008.3	9.3	0.6	
		15	1008.3	9.0	0.6	
		20	1008.0	8.0	0.5	
		0	1008.4	4.3	0.3	
5	71 (<i>n</i> ⁺)	5	1008.3	5.3	0.4	
3	Z1(p ⁻)	10	1008.3	5.3	0.4	
		15	1008.3	5.3	0.4	

Таблица 4.6. Параметры полосы v ₃ в спектрах цирконов и значения эквивалентной дозы их облучени.
Table 4.6. v. band parameters in zircon spectra and values of equivalent radiation dose

560-570 нм, которая эффективно возбуждается лазерным излучением с длиной волны как 488. так и 514 нм. В большинстве работ (Вотяков и др., 1986; Краснобаев и др., 1988; Gaft, 1992; Gaft et al., 2002; Remond et al., 1992, 2000; Kempe et al., 2000) эта люминесцения интерпретируется как связанная с радиационными дефектами структуры минерала. Данное представление подтверждается проведенными нами измерениями импульсной катодолюминесценции исходного и облученного образцов; установлено, что интенсивность желтой люминесценции циркона после лабораторного облучения ионами Не значимо увеличивается. Заметим, что импульсная катодолюминесценция возбуждалась пучком электронов с энергией 140 кэВ, при этом толщина анализируемого поверхностного слоя составляла не более 20 мкм, что незначительно превышает толщину в 7 мкм слоя, поврежденного лабораторным облучением ионами Не. Обращает на себя внимание факт немонотонной зависимости выхода люминесценции от положения анализируемого слоя по глубине - максимум выхода наблюдается при 5 мкм. Можно предполагать, что повышенная люминесценция данного слоя обусловлена наибольшей степенью его повреждения; кроме того, заметное влияние на выход люминесценции должны оказывать процессы поглощения рассеянного излучения в поврежденном приповерхностном слое кристалла.

Из табл. 4.6 видно, что ширина полосы v₃ уменьшается с ростом глубины залегания анализируемого слоя; эквивалентная доза радиационного облучения при этом уменьшается от значений 0.8·10¹⁸ α-расп./г до 0.5·10¹⁸ α-расп./г. Можно полагать, что такой характер зависимости параметров поверхностного слоя обусловлен неоднородностью структуры поврежденной поверхности. Обращает на себя специфическая особенность спектров цирконов после их облучения ионами в лабораторных условиях: уширение полосы v, после облучения не сопровождается значительным сдвигом ее положения в высокоэнергетическую область, как это имеет место для природных автооблученных цирконов (см. рис. 4.23, тренд II). Этот резуль-



Рис. 4.24. Рамановские спектры различных по глубине залегания слоев кристалла циркона Z1, облученного ионами Не

Fig. 4.24. Raman spectra of layers with different depth for Z1 zircon after He irradiation

тат, указывающий на сохранение средних размеров SiO₄-тетраэдров при увеличении разброса их параметров ближнего порядка, может быть следствием специфики лабораторного облучения по сравнению с природным – преимущественным созданием легкими ионами Не (аналогами α -частиц) точечных дефектов в кристаллической структуре при отсутствии эффектов аморфизации структуры тяжелыми ядрами отдачи. Облучение циркона Z1 протонами незначительно влияет на параметры рамановского спектра: уширение полосы v₃ незначительно, рассчитанное значение эквивалентной дозы невелико – близко к таковому для циркона K-1137 в исходном состоянии.

Таким образом, на основе экспериментальных данных проведена оценка степени радиационного повреждения структуры цирконов при природном автооблучении и при лабораторном облучении ионами Не; показано, что степень повреждения структуры циркона после лабораторного облучения ионами Не изменяется по глубине от поверхности; установлена малая эффективность повреждения структуры при облучении протонами.

4.5.2. Разупорядочение структуры циркона по данным РЭ-спектроскопии*



Рис. 4.25. Рентгеновские эмиссионные спектры (точки) циркона Z1 в исходном состоянии (а) и после облучения ионами Не (б). Пунктир – разложение спектров на индивидуальные гауссовы компоненты. Микрозонд Cameca SX100, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток катода 250 нА, разрешение порядка 1 мкм, глубина анализируемого слоя – порядка 15 мкм

Fig. 4.25. X-ray emission spectra of Z1 zircon (a) and Z1 zircon after He irradiation (6). Cameca SX100

Рентгеновский эмиссионный спектр SiK_{β} высококристаллического циркона Z1, приведенный на рис. 4.25, а, типичен для силикатов: на нем выделяются полосы SiK_{β_1} и $SiK_{\beta'}$, энергии которых близки к полученным для циркона в работе (Purton, Urch, 1989). Известно (Курмаев и др., 1988), что спектр SiK_{β} силикатов образуется за счет прямых дипольных переходов 1s-3p; его структура отражает распределение 3p-состояний Si в валентной полосе: низ-

Параметр асимметрии линии, отн. ед 1.4 3 1.3 1.2 1.1 1.00.9 3 10 12 Ŕ 14 16 6 Толщина анализируемого слоя, мкм

Рис. 4.26. Вариации значения асимметрии полосы SiK_{β_i} от глубины анализируемого слоя в цирконе Z1: 1 – исходное состояние, 2, 3 – после облучения протонами и ионами He⁺

Fig. 4.26. Si K_{β_l} band asymmetry vs analyzed layer depth in zircon Z1

коэнергетическая подполоса SiK_{β} с энергией порядка 1819 эВ носит O2s-характер; высокоэнергетическая полоса SiK_{β_i} сформирована связывающими состояниями O2p и Si3p. Полосу SiK_{β_i} , которая в силикатах обычно имеет внутреннюю структуру, подразделяют на две подполосы с энергиями 1833 и 1835 эВ, соответствующие сильно- и слабосвязывающим состояниям O2p-Si3p.

В главе 5 настоящей работы нами представлены результаты квантово-химических расчетов химической связи в цирконе. Полученные нами экспериментальные результаты, в целом, удовлетворительно согласуются с расчетными данными (см. рис. 5.20) по особенностям спектра электронных состояний Si3p в бездефектном кристаллическом цирконе. Тонкая структура полос экспериментально не регистрируется вследствие недостаточно высокого спектрального разрешения аппаратуры, однако из рис. 4.25 видно, что полоса в области SiK_{β_1} является асимметричной. В соответствии с представлениями о трехкомпонентной структуре линии SiK_β экспериментальный спектр был аппроксимирован нами тремя (I-III) гауссовыми компонентами с параметрами, представленными в табл. 4.7.

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Замятиным Д.А.

Спектры SiK_в всех исследованных цирконов качественно подобны; некоторые различия фиксируются в форме огибающей линии и значениях параметров индивидуальных гауссовых компонент спектра (см. табл. 4.7). Установлено, что характеристики подполосы SiK_{в'} изменяются незначительно, в то время как подполоса *SiK*_{β1} достаточно чувствительна к структурному состоянию циркона, в частности, ее форма изменяется после лабораторного облучения образца ионами Не (рис. 4.25, б): низкоэнергетический пик II, обусловленный сильносвязывающими состояниями, сужается, а высокоэнергетический пик III, обусловленный слабосвязывающими, напротив уширяется, при этом отношение их интенсивностей увеличивается. В качестве параметра, характеризующего изменения формы линии SiK_{β_1} в экспериментальных РЭ-спектрах, может быть использован параметр А асимметрии полосы, равный отношению интенсивностей пиков III и II. В исходном образце Z1 параметр А имеет наименьшие значения - 0.94-1.13; наибольшее значение (1.21-1.35) – в образце Z1(He⁺), облученном ионами He; промежуточное значение – в образце $Z1(p^+)$,

облученном протонами. Отмечено, что вариации параметра А в зависимости от толщины анализируемого слоя облученных ионами Не и протонами образцов (рис. 4.26) носят незакономерный характер.

Представляется, что наблюдаемые вариации формы линии РЭ-спектра связаны с изменением характеристик химической связи Si-O в радиационно-поврежденных слоях минерала. Нами методом РФЭ-спектроскопии было продемонстрировано, что трансформация структуры валентной полосы циркона при радиационных повреждениях обусловлена высокой плотностью кислородно-вакансионных дефектов и увеличением ковалентности межатомных связей вблизи них. В главе 5 нами представлены результаты квантовохимических расчетов спектров плотности состояний Si3p для атомов Si вблизи вакансии и дивакансии атомов O; расчеты предсказывают уширение и изменение внутренней структуры полосы Si3p-O2p связывающих состояний, что, в целом, удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми изменениями экспериментальных РЭ-спектров. Таким образом, можно констатировать, что измене-

Таблица 4.7. Условия регистрации рентгеновских эмиссионных спектров цирконов и параметры слагающих их пиков гауссовой формы для циркона Z1 в исходном состоянии и после лабораторного облучения

		UкB	Толшина	Положение	а пиков, эВ	Параметр	
N⁰	№ Образец и І,		слоя, мкм	Ι	II	III	асимметрии полосы <i>SiK</i> _{βi}
		20, 250	15.0	1818.8, 3.2	1832.5, 1. 7	1833.6, 4.5	0.96
1	71	15, 250	9.3	1819.0, 3.3	1832.7, 1.7	1833.8, 4.4	1.00
1	ZI	15, 50	9.3	1818.9, 3.2	1832.5, 1.6	1833.7, 4.5	0.94
		8, 250	3.2	1818.7, 3.3	1832.5, 1.6	1833.4, 4.4	1.13
		20, 250	15.0	1819.0, 3.0	1832.8, 1.7	1833.8, 4.1	1.33
2	71(II_0 ⁺)*	15, 250	9.3	1819.2, 3.0	1833.0, 2.0	1834.1, 4.2	1.27
2	ZI(He [*])	15, 50	9.3	1819.0, 3.2	1832.7, 1.9	1833.8, 4.1	1.21
		8, 250	3.2	1819.0, 3.1	1832.7, 2.0	1833.8, 4.3	1.35
		20, 250	15.0	1818.9, 3.1	1832.6, 1.7	1833.6, 4.3	1.17
2	$71(a^{+})^{**}$	15, 250	9.3	1819.0, 3.2	1832.7, 1.6	1833.7, 4.4	1.08
3	Z1(p ⁻)	15, 50	9.3	1819.0, 3.0	1832.6, 1.6	1833.7, 4.4	1.12
		8,250	3.2	1819.0, 3.3	1832.5, 1.8	1833.6, 4.4	1.08

Table 4.7. Conditions of X-ray zircon emission spectra registration and parameters of Gaussian components

Примечание. * – циркон Z1 после облучения ионами Не (энергия 3 МэВ, флюэнс 3·10¹⁶ ион/см²); ** – циркон Z1 после облучения протонами (энергия 4.5 МэВ, флюэнс F=3,5·10¹⁶ прот./см²).



Рис. 4.27. ВSE-изображение циркона К-618 с точками, для которых получены РЭ-спектры и определены значения параметра асимметрии полосы SiK_{β1}

Fig. 4.27. BSE-image of zircon (sample K-618, the Urals)

ние формы линии SiK_{β} в образцах, облученных в лабораторных и природных условиях, связано с радиационным повреждением их структуры. На рис. 4.28 представлена зависимость параметра асимметрии линии SiK_{β} в цирконах от эквивалентной дозы облучения по данным рамановской спектроскопии; видно, что имеет место корреляция указанных величин.

Таким образом, можно сделать вывод о влиянии радиационного повреждения структуры циркона на его электронное строение и о возможности наблюдения данного эффекта в РЭспектрах SiK_{β} . Поскольку образование дивакансий соответствует начальной стадии полимеризации кремнекислородной подрешетки (появлению связей Si-O-Si, отсутствующих в исходной структуре), то можно ожидать проявления радиационных эффектов и в РЭ-спектрах атомов кислорода OK_{α} , как это имеет место в РФЭспектрах. Полученные результаты открывают Параметр асимметрии линии, отн. ед



Рис. 4.28. Зависимость параметра асимметрии полосы SiK_{β_1} , измеренного в различных точках поверхности образцов цирконов Z1, K-1137, K-618, K-1251, K-1080, от эквивалентной дозы облучения по данным рамановской спектроскопии

Fig. 4.28. SiK_{β_1} band asymmetry parameter vs. equivalent radiation dose according to Raman data

возможность диагностики структурного состояния цирконов методом локальной РЭ-спектроскопии с использованием микрозонда.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Методами рамановской и рентгеновской эмиссионной спектроскопии исследован ряд образцов циркона различной степени авторадиационного и лабораторного повреждения (ионы Не, протоны). По данным рамановской спектроскопии проведена оценка степени повреждения образцов. На основе сопоставления доз облучения, вычисленных по концентрации радиоактивных элементов и возрасту образцов и определенной экспериментально по рамановским спектрам, предположено, что цирконы гранулитов Салдинского комплекса и Бердяушского массива испытали термальные воздействия и частичный отжиг радиационных повреждений в процессе геологической истории. Показано, что эффективность повреждения структуры высокоэнергетическими ионами Не выше, чем протонами. Установлено, что структурно-чувствительным параметром РЭ-спектров SiK_в является ширина и форма полосы SiK_в; выявлена корреляция параметра асимметрии данной полосы со степенью радиационного повреждения минерала. Обоснован вывод о влиянии на форму линии SiK_{β} изменения электронной структуры валентной полосы циркона при радиационном образовании кислородно-вакансионных дефектов. Полученные результаты открывают возможность диагностики структурного состояния

циркона методом локальной РЭ-спектроскопии с использованием микрозонда; преимуществом данного метода является возможность структурных определений в одном цикле с микрозондовым анализом состава образцов.

4.6. Особенности разупорядочения структуры циркона по данным люминесценции при возбуждении синхротронным излучением^{*}

В настоящем разделе изучены люминесцентные свойства природного циркона Z1 в исходном состоянии и после отига в лабораторных условиях на воздухе при 1200 °С с целью термовосстановления его кристаллической структуры (залечивания ростовых и радиационных дефектов, далее циркон Z1_{отж}) при его селективном возбуждении СИ с энергией от видимой области до мягкого рентгеновского диапазона и температурах от комнатных до гелиевых, анализ спектров свечения, отражения, возбуждения люминесценции и кинетики послесвечения в исходном кристалле и после его окислительного отжига в лабораторных условиях.

Спектры люминесценции при возбуждении СИ с энергией 6.89 эВ, влияние температуры наблюдения. На рис. 4.29, а-б, гд приведены спектры СЛ цирконов Z1 и Z1_{отж} при температурах наблюдения 300 и 77 К и их разложение на индивидуальные гауссовы компоненты при возбуждении СИ с энергией 6.89 эВ. Выбор данного значения энергии связан с тем, что оно несколько превосходит по величине имеющиеся в литературе оценки энергии ширины запрещенной зоны (Е) циркона (Demiray, et. al., 1970; Краснобаев и др., 1988; Robertson, 2002). При подобном высокоэнергетическом возбуждении должна реализоваться достаточно сложная суперпозиция процессов «рассасывания» возбуждения как через внутрицентровые, так и межзонные переходы. Действительно, на спектрах СЛ цирконов Z1 и Z1 выделяется большое число широкополосных ЦЛ (табл. 4.8), которые можно объединить в три основные группы: «ультрафиолетовые» ЦЛ А₂ и А₁ (Е_{макс}=4.3-4.5 и 4.7-5.0 эВ), «синезеленые» ЦЛ В₁ и В (Е_{макс}=2.6–2.7 и 3.3–3.5 эВ) и «желтый» ЦЛ С (Е_{макс}=2.1–2.3 эВ) (здесь и далее обозначения ЦЛ согласно (Краснобаев и др., 1988)). Кроме перечисленных высокоинтенсивных полос на спектрах фиксируется более слабая полоса в ближней ИК-области (1.7-1.8 эВ, далее ЦЛ D); о наблюдении подобной полосы в спектрах лазеро- и катодолюминесцеции сообщалось в (Гафт и др., 1987; Nasdala et al., 2002), высказывалось предположение о ее связи с примесными ионами Fe³⁺. Узкие линии свечения в области 2-5.5 эВ, типичные для большинства цирконов и обусловленные f-f перехдами примесных ионов TR³⁺, проявляются в спектрах СЛ только при 300 К; все они – малоинтенсивны, по-видимому, вследствие как специфики возбуждения матрицы СИ с энергией 6.89 эВ, так и низкого (порядка 10 нм) разрешения тракта регистрации, настроенного для измерения широких полос свечения. Заметим, что при использовании другого высокоэнергетического возбуждения, в частности, рентгеновского (рис. 4.29, в, е) у цирконов Z1 и Z1_{отж} наблюдаются достаточно похожие спектры люминесценции, однако при этом их интенсивность существенно ниже.

Анализ спектров СЛ цирконов Z1 и Z1_{отж} указывает на то, что их вид и параметры слагающих их полос (см. табл. 4.8) существенно зависят как от температуры наблюдения, так и от термической истории проб. При 300 К на спектрах цирконов Z1 и Z1_{отж} доминирует ЦЛ В (рис. 4.29, а, г), что типично и для их спектров рентгенолюминесценции (рис. 4.29, в, е); максимум полосы ЦЛ В в цирконах Z1 по срав-

^{*)} Настоящий раздел работы выполнен совместно с Ивановым В.Ю., Пустоваровым В.А.



Рис. 4.29. Спектры люминесценции при возбуждении синхротронным излучением с энергией E_{возб}=6.89 эВ (а–б, г–д) и рентгеном (в, е) и их разложение на компоненты гауссовой формы в цирконах Z1 (а–в) и Z1_{отж} (г–е). Т=300 К (а, г), 10 К (б, д), 95 К и 273 К (в, е). Источник рентгеновского излучения УРС-55 (напряжение 45 кВ, ток 10 мА). Пунктир – функция передачи монохроматора ARC SpectraPro-308i

Fig. 4.29. Luminescence induced by synchrotron radiation with E_{ex} =6.89 eV (a–6, Γ –д) and X-ray luminescence in zircons Z1 (a–B) and Z1_{an} (Γ –e)

нению с Z1_{отж} несколько сдвинут в высокоэнергетическую область; в цирконе Z1 наблюдается также интенсивный ЦЛ С (в цирконе Z1 от он практически не фиксируется). ЦЛ А, наблюдается в спектрах обоих образцов в виде высокоэнергетического крыла полосы В; его относительная интенсивность - низкая (частично вследствие занижения яркости люминесценции в дальней УФ-области из-за использования в тракте регистрации монохроматора видимого диапазона). Из рис. 4.29 видно, что с понижением температуры от 300 до 10 К в спектрах СЛ цирконов фиксируется существенное снижение интенсивности свечения ЦЛ В и увеличение яркости ЦЛ С и В,; при этом ЦЛ С в спектре циркона Z1 становится доминирующим. Кроме того, при 10 К начинает проявляться и ЦЛ А., С понижением температуры положение максимумов и значение полуширин полос свечения изменяется (см. табл. 4.8): полоса С сдвигается в область более высоких энергий, напротив полоса В сдвигается в область низких и существенно сужается. При 10 К вклад полосы D в общую светосумму циркона Z1_{отж} заметно снижен. ЦЛ А₂ в цирконах Z1 и Z1_{отж} при 10 К имеет близкие спектральные характеристики, но в цирконе Z1_{отж} он более высокоинтенсивен.

Известно (Ewing et al., 2003; Nasdala et al., 2002), что при отжиге цирконов протекает целый ряд физических процессов, в частности, рекристаллизация радиационно-поврежденных областей, отжиг ростовых и радиационных дефектов, залечивание кислородных (катионных) вакансий, миграция и перезарядка примесей. Вероятности протекания этих процессов зависят от исходной структуры. примесного состава образцов, режима отжига. Напомним, что цирконы кимберлитов характеризуются достаточно высокой степенью «стерильности» и кристалличности (из-за низкой дозы авторадиационного повреждения), тем не менее, их отжиг на воздухе при 1200 °С существенно влияет на их люминесцентные свойства, в особенности, уменьшается по интенсивности ЦЛ С, хотя последний в большинстве работ связывается с радиационными повреждениями структуры (Вотяков и др., 1986; Remond et al., 1992, 2000; Kempe et al., 2000, Nasdala et al., 2002). Можно предполагать, что ЦЛ С связан с дефектами, имеющими не только радиационную, но и ростовую природу, а его уменьшение после отжига в цирконах кимберлитов отражает залечивание подобных дефектов вакансий, локальных искажений полиэдров и др. На яркость ЦЛ В высокотемпературный отжиг цирконов, напротив, влияет менее значимо; хотя согласно (Краснобаев и др., 1988) ЦЛ В представляет собой некий кислородно-дефицитный центр, ассоциированный с примесью титана. При этом установлено, что на яркость свечения ЦЛ В значимо влияет температура наблюдения: охлаждение от 300 до 10 К вызывает ее уменьшение, что может быть следствием наличия термической стадии процесса возбуждения данного ЦЛ и/или участия в процессе свечения других дефектов, концентрация которых сильно уменьшается при снижении температуры. При этом нами не исключается и воз-

Таблица 4.8. Энергия максимумов Е и полуширина ∆Е полос синхротронной люминесценции в цирконах Z1 и Z1_{отк} при температурах наблюдения 300 и 10 К

Проба Температура		Е и ΔE полос синхротронной люминесценции, эВ							
циркона	наблюдения К	D (Fe ³⁺ ?)	С	\mathbf{B}_{1}	В	A ₂	A ₁		
Z1	300	1.76 0.2	2.12 0.36	2.60 0.31	3.38 0.98	-	4.95 0.89		
	10	-	2.22 0.42	2.69 0.32	3.31 0.82	4.38 0.57	4.81 0.82		
Z1 _{отж}	300	1.83 0.3	2.20 0.30	2.70 0.33	3.45 1.04	-	4.86 0.89		
	10	1.83 0.3	2.30 0.29	2.65 0.27	3.36 0.82	4.39 0.54	4.85 0.78		

Table 4.8. Parameters E and	ΔE of the luminescence	bands induced by synchrotron	radiation in zircons Z1 and Z1
			0128



Рис. 4.30. Спектры возбуждения СЛ (сплошные линии) в полосах ЦЛ С (а, $д - E_{_{\text{набл}}} = 1.97 \text{ уB}$), B_1 (б, $e - E_{_{\text{набл}}} = 2.81 \text{ уB}$), B (в – $E_{_{\text{набл}}} = 3.81 \text{ уB}$; $\kappa - E_{_{\text{набл}}} = 3.31 \text{ yB}$), A_1 (г, $3 - E_{_{\text{набл}}} = 4.68 \text{ yB}$) и спектр отражения (пунктир) цирконов Z1 (а–г) и Z1_{отт} (д–з). T=10 K

Fig. 4.30. Luminescence excitation spectra (solid lines) μ reflaction spectrum (dashed line) of zircons Z1 (a–r) and Z1_{an} (д–3)

можность конкурирующего захвата носителей при низких температурах другими ЦЛ. Преобладание ЦЛ А₂ в спектре отожженного циркона указывает на рост эффективности его свечения в матрице с более совершенной кристаллической структурой.

Таким образом, СИ с энергией 6.89 эВ достаточно эффективно возбуждает большинство известных ЦЛ в цирконе; сравнение исходного и отожженного образцов свидетельствует о значимом изменении его люминесцентных свойств при отжиге.

Ширина запрещенной зоны циркона. Детальное описание и понимание рекомбинационных процессов в цирконе требует информации о ширине его запрещенной зоны, электронном строении границ разрешенных зон – валентной и зоны проводимости. Для циркона подобные экспериментальные данные ограничены и противоречивы. Энергия края собственного поглощения циркона, оцененная в (Краснобаев и др., 1988) по точке перегиба спектральной кривой поглощения для наиболее чистых природных образцов из кимберлитов, составляет 5.70 эВ. Полоса 4.71 эВ, наложенная в спектре на собственный край поглощения, в соответствии с (Fielding, 1970) приписана переходам с переносом заряда в примесных комплексах урана. Заметим, что в (Таран, 1979) указанная полоса, напротив, связывалась с поглощением дырочных центров на собственных дефектах SiO₄³⁻. В (Demiray, et. al., 1970) по измерениям спектров отражения порошковых синтетических цирконов значение Е_д было оценено величиной 5.95 эВ; при этом поглощение в полосе 4.65 эВ приписывалось d-d переходам в крис-

таллическом поле иона ванадия. Указанные значения Е_д отличаются от существенно меньших величин собственного поглощения циркона 4.09 и 4.34 эВ, приведенных в (Richman, et. al., 1967; Nasdala, et. al., 2003), соответственно. По данным (Robertson, 2002) ширина запрещенной зоны циркона составляет 6.5 эВ. По результатам наших расчетов электронной структуры циркона (Щапова и др., 2004) собственные электронные переходы O2p →Zr4d начинаются при энергии 5.3 эВ; первый заметный пик плотности кислородных состояний дает расчетную величину энергии переходов 6.6 эВ. Экспериментальные данные о влиянии радиационных повреждений на величину энергетической щели практически отсутствуют; в (Nasdala, et. al., 2003) высказано предположение о том, что при радиационном повреждении структуры циркона следует ожидать сдвига края поглощения из ближней УФ в видимую область спектра.

Классическая экспериментальная оценка ширины запрещенной зоны кристалла подразумевает анализ температурного поведения длинноволнового края фундаментального поглощения с применением правила Урбаха (Moser et al., 1956). Приближенные оценки ширины запрещенной зоны могут быть выполнены по спектрам отражения или возбуждения собственной люминесценции кристалла. Из рис. 4.30, г, где приведен спектр отражения циркона Z1 при 10 К, видно, что начало роста отражения соответствует энергии 5.5 эВ; фиксируется также небольшой перегиб при 6.3 эВ; первый максимум наблюдается при 7.1 эВ. Известно, что узкие пики СО в широкощелевых диэлектриках могут соответствовать рождению экситонов; отражение подобного типа характерно, в частности, для кристаллического кварца (Силинь и др., 1985). В сложных оксидных кристаллах с низкой симметрией кислородной подрешетки вследствие сильного экситон-фононного взаимодействия экситонное отражение может проявляться в виде широких полос; такое поведение характерно, например, для синтетических оксиортосиликтов (Иванов и др., 2008). По аналогии с оксиортосиликатами, максимум СО при 7.1 эВ интерпретирован нами как пик экситонного отражения циркона.

Оценка ширины запрещенной зоны циркона выполнена нами также по пороговой энергии возбуждения люминесценции при 10 К

а 0,8 Е возб 0,6 0,4 C 0,20,0 б 0,8 E_{возб}=6.2 эВ 0,6 0,4 B B 0,2 1,0 R 0,8 Е_{возб}=5.64 эВ B 0,6 0,4 0,2 B 0,0 Энергия, эВ

Интенсивность, отн. ед.

1.0

Рис. 4.31. Спектры люминесценции при синхротронном возбуждении с энергией $E_{_{BO36}}$ =4.42 эВ (а), 6.2 эВ (б) и 5.64 эВ (в) в цирконах Z1 (а–б) и Z1_{отж} (в). T=10 K

Fig. 4.31. Luminescence induced by synchrotron radiation with E_{ex} =4.42 eV (a), 6.2 eV (b) II 5.64 eV (b) in zircons Z1 (a–6) and Z1_{an} (b). T=10 K

в наиболее высокоэнергетической полосе A₁ (рис. 4.31). Предполагается, что свечение в данной полосе имеет собственный характер и возбуждается межзонными электронными переходами с энергией порядка E_g. Данное предпо-



Рис. 4.32. Спектр люминесценции циркона $Z1_{orm}$ при синхротронном возбуждении с энергией $E_{max}=130$ эВ. T=10 K

Fig. 4.32. Luminescence induced by synchrotron radiation with E_{ex} =130 eV in zircon Z1_{an}. T=10 K

ложение основано на модели ЦЛ A_1 , согласно которой свечение 4.86–4.68 эВ связано с локализацией экситонов на дефектных додекаэдрах ZrO₈. Начало спектров возбуждения СЛ в полосе A_1 лежит в области 6.6 и 6.4 эВ для цирконов Z1 и Z1_{отж}, соответственно. Первый острый максимум спектров возбуждения люминесценции для цирконов I соответствует 7.8 эВ (имеется также перегиб при 6.8–7.1 эВ); для цирконов Z1_{отж} острые максимумы регистрируются при 7.1 и 7.8 эВ. Эти результаты позволяют оценить энергию возбуждения экситонного свечения величиной 7.1 эВ.

Таким образом, по совокупности полученных данных можно заключить, что начало фундаментального поглощения циркона соответствует энергии 6.4–6.6 эВ; возбуждение, предположительно связанное с рождением экситонов, соответствует энергии 7.1 эВ. Поскольку, как правило, экситонное поглощение имеет энергию несколько ниже значения Eg, то можно предполагать, что истинное значение ширины запрещенной зоны несколько выше 7.1 эВ.

Спектры люминесценции при возбуждении СИ с энергией выше и ниже ширины запрещенной зоны циркона. На рис. 4.29 и 4.31–4.32 приведены спектры люминесценции цирконов Z1 и Z1_{отж} при различной относительно ширины запрещенной зоны ($E_{возб} < Eg$, $E_{возб} ~ E_{o}$ и $E_{возб} > > E_{o}$) энергии возбуждающего СИ.

Из сопоставления спектров видно, что фиксируется значимое изменение их формы при изменении энергии возбуждения, в частности, для цирконов Z1 при Е_{возб}=4.42 эВ<Еg «светят» ЦЛ С и В₁; при Е_{возб}=6.20 эВ< Ед – ЦЛ С, В₁, В и А₂; при Е_{возб}=6.89 эВ ~Е_g – ЦЛ С, В₁, В, А₂ и А₁. Центры C, B₁, B, A₂, возбуждаемые СИ с Е_{возб}< Eg, следует связывать с собственными (примесными) дефектами структуры циркона, образующими уровни в запрещенной зоне, тогда как ЦЛ А₁, возбуждаемый СИ с Е_{возб}~Е_g, может иметь собственную природу. Установлено, что положение максимума и полуширина полос, связанных со структурными дефектами, зависят от энергии возбуждающего СИ, в частности, при увеличении Е_{возб} от 4.42 до 6.89 эВ полоса ЦЛ С сдвигается от 2.13 до 2.22 эВ, а для ЦЛ В, и В – от 2.46 до 2.69 эВ и от 3.13 до 3.31 эВ, соответственно, при увеличении энергии возбуждающего СИ от 6.20 до 6.89 эВ. Можно предположить, что наблюдаемый эффект - следствие существования некоторого распределения уровней дефектов по энергии вследствие разброса параметров ближнего порядка в дефектном кристалле. Для цирконов Z1_{отж} при возбуждении СИ с Е_{возб}=5.64 эВ<Е_д светят ЦЛ D, В, В; при E_{B036} =6.89 эВ~ E_{g} – ЦЛ D, C, B, B, A и A, ЦЛ C в цирконе Z1 отж при E_{B036} =5.64 эВ< E_{g} практически не виден, но он регистрируется при Е_{возб}=6.89 эВ~Е_д. Для цирконов Z1_{отж} также отмечено, что максимумы их полос люминесценции сдвигаются в область высоких энергий с ростом энергии возбуждающего СИ, однако этот эффект в цирконе Z1_{отж} менее выражен вследствие его более высокого структурного упорядочения.

При возбуждении СИ с E_{B035} >>Eg светит ЦЛ A₁ (максимум 4.76 эВ, полуширина 0.8 эВ) и ЦЛ A₀ (максимум 5.41 эВ, полуширина 0.5 эВ); заметим, что о наблюдении последнего ЦЛ ранее не сообщалось. Установлено, что с ростом энергии возбуждающего СИ от E_{B036} =130 до 560 эВ интенсивности ЦЛ A₁ и A₀ увеличиваются, они становятся доминирующими в спектре, что свидетельствует в пользу собственной природы этих ЦЛ. Заметим, что ЦЛ A₁ и A₀ различаются кинетикой затухания: в послесвечении ЦЛ A₀ наблюдается короткая экспоненциальная компонента с постоянной времени порядка 0.5 нс; напротив для ЦЛ A₁ характерно затухание в микросекундном диапазоне. Присутствие двух полос собственного свечения с различной кинетикой затухания является типичным для сложных оксидов, в частности, для ортосиликатов (Ivanov et al., 2005, 2006; Иванов и др., 2008) и может быть проявлением различных каналов релаксации электронных возбуждений в кристаллах со сложной структурой кислородной подрешетки.

Таким образом, селективное возбуждение циркона СИ с различной энергией относительно E_g позволяет подразделить все наблюдаемые ЦЛ на связанные со свечением дефектов (ЦЛ С, В₁, В и A₂) и с собственным свечением матрицы (ЦЛ A₁, A₀), возможно, с участием экситонов. Установлен сдвиг полос свечения С, В₁ и В в высокоэнергетическую область с ростом энергии возбуждающего СИ, который уменьшается по величине после окислительного отжига образца.

Спектры возбуждения широкополосных **ЦЛ и их структурные модели.** Интерпретация природы широкополосных ЦЛ А-С в цирконе неоднозначна. Так, в (Iacconi et al., 1980) предполагалось, что голубая широкополосная люминесценция (с максимумом 3.4 эВ, по-видимому, ЦЛ В), как и в других силикатах, связана со свечением электронного центра на SiO₄-тетраэдре («Si³⁺ центр») (Yang et al., 1992; Kempe et al., 2000), возможно стабилизированного примесями (Gaft, 1992; Claridge et al., 2000a). Последнее предположение согласуется с гипотезой (Kirsh, Townsend, 1987; Laruhin et al., 2002) о том, что в термолюминесценцию с максимумом 3.2 эВ вовлечены как центры на SiO₄-тетраэдрах, так и РЗЭ. На основании сопоставления данных ЭПР с концентрационными зависимостями интенсивности рентгенолюминесценции для синтетических кристаллов циркона, допированных титаном, в (Краснобаев и др., 1988) было предположено, что ЦЛ В возникает при изоморфизме Ti⁴⁺ → Zr⁴⁺. «Желтая» люминесценция (ЦЛ С) в большинстве работ связывалась с радиационными повреждениями структуры (Вотяков и др., 1986; Краснобаев и др., 1988; Gaft, 1992, 2002; Remond et al., 1992, 2000; Kempe et al., 2000; Nasdala et al., 2002). В первой из цитированных работ приводятся аргументы в пользу связи центра с дефектными SiO₃³⁻ и SiO₂⁻ группировками (моно- и дивакансиями кислорода); в (Claridge et al., 2000) предложена модель ЦЛ С в виде электронных центров на SiO₄-тетраэдрах, стабилизированных вакансиями Zr.

В (Gaft, 2002) для природных и синтетических образцов, облученных альфа-частицами и нейтронами, установлено, что максимум в спектре фотовозбуждения ЦЛ С соответствует 4 эВ, а постоянная времени затухания 25-35 мкс; физическая модель ЦЛ С авторами не обсуждалась. Для ЦЛ А₁ и А₂ высказано предположение об их собственной природе (Краснобаев и др., 1988; Горобец, Рогожин, 2001). Для получения дополнительных сведений о природе перечисленных ЦЛ в цирконе нами исследованы их спектры возбуждения (см. рис. 4.31).

Центрлюминесценции Свцирконе Z1 эффективно возбуждается СИ в полосы 4.4 и 6.9 эВ; напротив, в цирконе Z1 отж эффективность его возбуждения крайне низкая (см. рис. 4.30, а, д), что явно отражает его связь с собственными дефектными фрагментами структуры ростовой (радиационной) природы, которые залечиваются при отжиге. По своим спектральным характеристикам ЦЛ С достаточно близок к собственному ЦЛ на немостиковом кислороде (О,⁰ или «NBOHCцентр») в кварцевых стеклах и в кристаллическом кварце, облученном нейтронами (Силинь, Трухин, 1985; Skuja, 1998). Напомним, что в спектре свечения NBOHC-центра в кварце выделяется максимум 1.85-1.95 эВ, постоянная затухания его послесвечения составляет 10-20 мкс, в спектре возбуждения центра доминирует максимум 4.8 эВ (второй малоинтенсивный максимум 2.0 эВ). Полагают, что в кварце NBOHC-центр образуется за счет захвата дырки ионом кислорода при наличии разорванной мостиковой связи Si-O-Si. В структуре циркона все кислороды изолированных друг от друга SiO₄-тетраэдров имеют тройную координацию $Si - O_{-Zr}^{-Zr}$; это позволяет предположить, что аналогом NBOHC-центра в цирконе могут служить фрагменты, где связи О-Zr нарушены за счет образования вакансий атомов Zr (или сильного искажения полиэдров ZrO₂ и SiO₄, приводящего к увеличению расстояний Zr-O и появлению нерегулярных «немостиковых» связей Si-O). Заметим, что образование вакансий Zr и появление структурных искажений действительно имеют место при метамиктизации циркона и радиационном расширении его структуры (Ewing et al., 2003), а стабильные центры, возникающие при захвате дырки тетраэдром, расположенным вблизи вакансии циркония, хорошо известны по данным ЭПР (Claridge, 1999). Различие

спектроскопических характеристик NBOHCцентра и ЦЛ С (полоса поглощения последнего сдвинута в область более низких энергий, сдвиг Стокса уменьшен) может быть объяснено различиями электронного строения SiO, тетраэдров в цирконе и в кварце, в частности, различиями спектра электронных 2р-состояний мостикового Si-O-Si и трехкоординированного $Si - O_{-Zr}^{-Zr}$ атомов О (Щапова и др., 2005). Таким образом, одним из вероятных собственных структурных дефектов, ответственных за появление ЦЛ С и пика в его спектре возбуждения с Е_{возб}=4.4 эВ, является искаженный SiO₄-тетраэдр, ассоциированный, в частности, с вакансией Zr. При этом неэлементарная природа полосы ЦЛ С, отмечавшаяся ранее (Краснобаев и др., 1988; Гафт, 1987) и фиксируемая по наличию нескольких компонент с различными временами затухания и различной термостабильностью, может быть связана с различными способами зарядовой компенсации тетраэдра, захватившего дырку в цирконе. Наблюдаемый второй пик (6.9 эВ, см. рис. 3.30) на спектре возбуждения ЦЛ С близок к величине Е циркона, т.е. можно предполагать, что возбуждение ЦЛ С возможно также и в процессе межзонного (фундаментального) поглощения.

Центр люминесценции **В**, в цирконе Z1 возбуждается СИ в полосу 5.8 эВ, а в цирконе Z1 - в полосы 5.9 и 6.6 эВ (см. рис. 4.30). Заметим, что ЦЛ с близкими спектральными параметрами (E_{изд}=2.7 эВ) хорошо известен для кристаллического и аморфного кварца; он связывается с присутствием в минерале кислородно-дефицитных центров «ODC(II)» - вакансий или дивакансий кислорода. Данный ЦЛ в кварце возбуждается в полосы 3.15, 5.0 и 6.9 эВ; постоянная времени его затухания 10.2 мс; имеется вторая полоса «быстрого» высвечивания 4.3 эВ с постоянной времени 4 нс; отмеченные полосы свечения связываются, соответственно, с триплет-синглетным и синглет-синглетным переходами (Силинь, Трухин, 1985). В качестве моделей центров в кварце рассматривается двухкоординированный кремний Si₂⁰ или нейтральная кислородная вакансия между соседними атомами кремния; в (Skuja, 1998) показана возможность взаимного превращения данных дефектов в результате фотостимулированных процессов с участием решетки кристалла. Совершенно очевидно, что кислороднодефицитные центры, аналогичные рассмотренным для кварца, присутствуют и в цирконах, имеющих ростовые (радиационные) дефекты; характеристики соответствующих парамагнитных центров были описаны с использованием методики ЭПР (Краснобаев и др., 1988; Claridge, 2000). В то же время несоответствие пиков на спектрах ВСЛ ЦЛ В₁ таковым на спектре возбуждения кислородно-дефицитных центров в кварце не позволяет соотнести их напрямую и требует дополнительных исследований.

Центр люминесценции В характеризуется спектром возбуждения, практически совпадающим с таковым для ЦЛ В, (см. рис. 4.30), что указывает на наличие общего начального этапа в процессе их возбуждения. Сообщалось (Краснобаев и др., 1988) о корреляции свечения ЦЛ В (и В₁) с концентрацией примеси титана; это дает основание предполагать, что ЦЛ В представляет собой некий кислородно-дефицитный центр, ассоциированный с титаном, причем перенос энергии на излучательный уровень осуществляется термически (напомним, что особенностью ЦЛ В является снижение яркости его люминесценции с понижением температуры, свидетельствующее о наличии термической стадии процесса возбуждения центра).

Центр люминесценции A, в цирконе Z1 возбуждается СИ в полосы 7.1, 7.8, 10.6 эВ и 13.5 эВ, а в цирконе Z1_{отж} – в полосы 7.1 и 7.8 эВ (см. рис. 4.30). Данный ЦЛ вероятно связан со свечением экситонов, возбуждаемых в области края собственного поглощения (7.1, 7.8 эВ); в пользу этого предположения свидетельствует факт наблюдение ЦЛ А, только при низких температурах, а также обнаруженный нами рост интенсивности ЦЛ А, с ростом энергии возбуждающего СИ. Предположение об экситонном происхождении ЦЛ А, высказывалось (Краснобаев и др., 1988; Горобец, Рогожин, 2001). Заметим, что ЦЛ А,, возбуждаемый мягким рентгеновским излучением, также может иметь экситонную природу. Отличительной чертой спектра возбуждения ЦЛ А, в цирконе І является наличие дополнительных пиков 10.6 и 13.5 эВ. Напомним, что появление ряда полос в спектре поглощения кварца с энергиями выше 10.0 эВ (10.4, 11.6 и 14.4 эВ) связано с созданием трех типов автолокализованных экситонов (Силинь, Трухин, 1985); указанные полосы характерны для структуры кремнезема, содержащей мостиковые атомы кислорода и отличающейся повышенной, по сравнению с ортосиликатами, степенью связности кремнекислородной подрешетки. В связи с этим вид спектра возбуждения циркона Z1 позволяет предположить наличие полимеризованных участков его структуры, возникших, например, при сближении кремнекислородных тетраэдров и образовании вакансионных дефектов ростовой (радиационной) природы. Аналогичный результат появления дополнительных пиков в спектрах возбуждения наблюдался и в ряду оксиортосиликатов Y₂SiO₅-Lu₂SiO₅-Sc₂SiO₅; он был интерпретирован как следствие сближения кремне-кислородных тетраэдров из-за уменьшения размеров катиона РЗЭ (Иванов и др., 2008). Отсутствие дополнительных пиков в спектре ВСЛ в цирконе Z1_{отж}, в таком случае, вполне согласуется с представлениями о восстановлении структуры циркона с изолированными кремнекислородными тетраэдрами в процессе высокотемпературного окислительного отжига.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. Изучены люминесцентные свойства двух монокристаллов циркона из кимберлитов при температурах 300 и 10 К и их селективном возбуждении СИ с энергией

от видимой области до мягкого рентгеновского диапазона; проанализированы спектры свечения и возбуждения основных полос, рассмотрена физическая природа центров люминесценции, проведено сопоставление люминесцентных свойств кристалла, содержащего ростовые и радиационные дефекты структуры, и кристалла того же примесного состава с термически рекристаллизованной структурой. Рассмотрены особенности зонного строения кристаллов циркона, выполнена оценка ширины запрещенной зоны минерала (E_g=7.1 эВ). Селективное возбуждение цирконов с различной относительно ширины запрещенной зоны (E_{возб}<Eg, Е_{возб}~Е_g и Е_{возб}>>Е_g) энергией возбуждающего СИ использовано для разделения наблюдаемых полос на связанные со свечением дефектов примесной или собственной (ростовой, радиационной) природы (люминесцентные полосы с Е_{макс}=2.1, 2.7-2.8 и 3.2-3.3 эВ) и со свечением матрицы, возможно, с участием экситонов (полосы с Е_{макс}=4.4-4.7 и 5.4). В послесвечении циркона в области 5.4 эВ выявлена короткоживущая компонента с постоянной времени 4 нс.

4.7. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным ЭПР

Ряд обзоров (Nasdala et al., 2003) и большое число оригинальных работ (см. например, Краснобаев и др., 1988; Tennant et al., 2004) посвящено исследованиям циркона с использованием радиоспектроскопических методик. В публикациях было показано, что в природных цирконах широко распространены разнообразные парамагнитные центры собственной и примесной природы. Для изучения локальной структуры минерала ближнего порядка наибольшее значение имеют собственные центры, образованные при захвате носителей заряда – электронов или дырок – структурными дефектами разупорядоченной матрицы. В частности, в цирконах регистрируются парамагнитные центры Zr³⁺, возникающие при захвате электронов ионами Zr⁴⁺ и, как правило, стабилизированные примесными ионами P⁵⁺ в позициях ближайших Si⁴⁺. Целый ряд ион-радикалов SiO_n^{m-} возникает при захвате электронов или дырок кис-

лородно-вакансионными дефектами; большое разнообразие этих центров связано с различием схем их зарядовой компенсации. Электроны и дырки могут быть захвачены также регулярными тетраэдрами SiO₄⁴⁻ при наличии структурных искажений и (или) примесных ионов в их ближайшем окружении с образованием ионрадикалов SiO₄⁵⁻ и SiO₄³⁻. Известно, что концентрация и тип доминирующих собственных парамагнитных центров зависят от примесного состава, степени радиационной деструкции (метамикности), дозы облучения и термической истории образца. Однако до настоящего времени не установлена однозначная связь степени структурного разупорядочения и характеристик парамагнитных центров, мало данных о возможности использования собственных центров в качестве «парамагнитных зондов» структуры поврежденного циркона и ее восстановления при термальных воздействиях. Заметим,



Рис. 4.33. Спектры ЭПР цирконов К-1098, К-653, К-618, 94с, К-1137, К-1251, К-1177 в исходном состоянии (1–7). Здесь и далее температура наблюдения 300 К

Fig. 4.33. ESR spectra of K-1098, K-653, K-618, 94c, K-1137, K-1251, K-1177 zircons in initial state. Temperature 300 K

что термическое восстановление дефектной структуры минерала, отражающее преобразование ближнего порядка в дефектных областях, не фиксируется дифракционными методами и может быть зарегистрировано только методами, чувствительными к ближнему порядку, в частности, методом ЭПР.

В настоящем разделе выполнено экспериментальное исследование влияния радиационного разупорядочения на спектры ЭПР порошкообразных проб цирконов, различающихся степенью структурного совершенства (98с, Z1, Бл2, К-1098, К-653, К-618 (Z2), 94с, К-1137, К-1251 (Z3), К-1177).

Спектры ЭПР цирконов в исходном состоянии (без дополнительного лабораторного облучения). Установлено, что спектры исследованных нами образцов существенно различны; все пробы условно могут быть разделены на три (I-III) группы. В пробах группы I (98с, Z1, Бл2) сигналов парамагнитного поглощения в области g-фактора, равного 2, при температуре наблюдения 300 К вообще не фиксируется; представляется, что это обусловдено низким содержанием в этих цирконах радиоактивных примесей, вследствие чего в них мала концентрация радиационных дефектов, и низка эффективность ионизации и перевода в парамагнитное состояние собственных ростовых дефектов. В пробах группы II (94с, К-1137, К-1177) наблюдаются сложные сигналы, обусловленные суперпозицией трех собственных кислородно-вакансионных ион-радикалов SiO₂⁻, SiO₃³⁻ и SiO₄⁵⁻ (рис. 4.33). Заметим, что следуя (Краснобаев и др., 1988) подобные спектры типичны для природных цирконов низкой (средней) степени радиационного повреждения. В пробах группы III (К-653, К-618) фиксируется сигнал в виде слабо-асимметричной монолинии в области значения g-фактора 2.002 с шириной между экстремумами ΔH_{nn} =2.6 Гс (данные для температуры наблюдения 300 К). Этот сигнал типичен для цирконов с повышенной степенью радиационного повреждения и, согласно (Солнцев и др., 1974), он обусловлен 33-электронным ион-радикалом SiO₄⁵⁻, возникающим при захвате электронов SiO₄⁴⁻-тетраэдром. В работе (Краснобаев и др., 1988) отмечалось, что данный сигнал может содержать неразрешенную структуру, связанную с наличием нескольких разновидностей ион-радикала SiO₄⁵⁻; эта структура начинает проявляться при снижении температуры наблюдения, и на сигнале появляются дополнительные перегибы. Сигнал данной формы типичен для образцов повышенной степени радиационного повреждения, в которых вакансионных ион-радикалов SiO_2^- , SiO_3^{-3-} не наблюдается, вероятно, вследствие сильного неоднородного уширения их линий из-за значительного повреждения структуры матрицы

В ряде проб (К-1098, К-1251) спектры ЭПР являются суперпозицией несколько уширенной линии от ион-радикала SiO_4^{5-} и сигналов от вакансионных ион-радикалов SiO_2^{-} , SiO_3^{3-} ; представляется, что подобная форма спектра ЭПР отражает структурную гетерогенность этих цирконов на микронном и субмикронном уровне.

Таким образом, по форме спектра ЭПР в области g-фактора, равного 2, цирконы могут быть дискриминированы на три группы: в образцах группы I парамагнитное поглощение не регистрируется; в образцах группы II фиксируются сложные суперпозиционные спектры от собственных дефектов SiO₂, SiO₃, SiO₄, SiO₄ и в образцах группы III – от дефектов SiO₄⁵⁻. С учетом результатов материаловедческих исследований цирконов методами рентгенографии, ИК- и рамановской спектроскопии и др. можно предположить, что изменение формы сигнала парамагнитного поглощения отражает рост степени радиационного повреждения образцов при переходе от группы I с нулевой (очень низкой) степенью повреждения (порядка 0.01·10¹⁸ α-расп./г для Z1) к группе II с низкой (порядка 0.14·10¹⁸ α-расп./г для К-1137, К-1177) и группе III со средней (повышенной) степенью повреждения (порядка 4·10¹⁸ α-расп./г для К-618).



Рис. 4.34. Спектр ЭПР циркона Z1 после облучения электронами. Здесь и на рис. 4.35 энергия электронов 140–150 кэВ, ток в импульсе 10³ А, длительность импульса 1 нс, число импульсов 500

Fig. 4.34. ESR spectrum of Z1 zircon after electron irradiation



Рис. 4.35. Спектры ЭПР цирконов K-1177 (a) и K-653 (б) в исходном состоянии (1) и после облучения электронами (2) Fig. 4.35. ESR spectra of K-1177 (a) and K-653 (б) zircons in initial state (1) and after electron irradiation (2)

Спектры ЭПР цирконов после лабораторного облучения электронным пучком. Облучение цирконов импульсным пучком электронов приводит к существенному изменению их спектров ЭПР: к появлению сигнала у образцов группы I, у которых в исходном состоянии парамагнитного поглощения не наблюдается (рис. 4.34), и росту интенсивности и изменению огибающей сигнала в образцах II–III групп (рис. 4.35).

В цирконах группы I после облучения регистрируется практически симметричная линия со значением g-фактора 2.0020 и шириной порядка 0.9 Гс (рис. 4.34, табл. 4.9), связанная с типичным для минерала парамагнитным центром – радиационным ион-радикалом ${\rm SiO_4^{5-}}$. Можно предполагать, что соответствующая разновидность (модификация) ион-радикала ${\rm SiO_4^{5-}}$ с малым значением ширины линии $\Delta H_{\rm pp}$ возникает после облучения преимущественно в высококристаллических областях структуры циркона с нулевой (очень низкой) степенью разупорядочения.

Установлено, что в цирконах группы II после облучения возрастает концентрация всех радикалов, в частности, в образце К-1177 – от $9 \cdot 10^{13}$ до $5 \cdot 10^{14}$ спин/г, а в цирконе К-653 – от $3 \cdot 10^{14}$ до $8 \cdot 10^{14}$ спин/г. В образце К-1177 огибающая сигнала изменяется при облучении, в основном, за счет роста интенсивности линии с g=2.0016-2.0017 шириной 1.2–1.3 Гс, по-видимому, связанной с некоторой разновидностью ион-радикала SiO₄⁵⁻. Представляется, что относительно высокое значение ширины линии этой модификации радикала может быть следствием его приуроченности к существенно разупорядоченным областям структуры образца. В цирконе К-653 линия ион-радикала ${\rm SiO_4}^{5-}$ дополнительно уширена до 2.6 Гс и явно неэлементарна, что согласуется с существенно повышенной степенью радиационного повреждения этих цирконов. Интересно отметить, что после облучения образца ширина сигнала несколько уменьшается (до 2.0 Гс!) за счет непропорционального изменения интенсивностей составляющих компонент сигнала.

Установлено, что уменьшение температуры наблюдения от 300 до 77 К вызывает некоторое уширение линии от ион-радикала ${\rm SiO}_4^{5-}$ и появление на ней дополнительных перегибов в области g-фактора 2.001–2.002. Этот факт указывает на суперпозиционный характер сигнала с наложением линий от нескольких разновидностей ион-радикала. Таким образом, сигнал от ион-радикала ${\rm SiO}_4^{5-}$ можно рассматривать в качестве «структурного зонда» для изучения степени повреждения матрицы циркона: его форма и ширина отражают степень структурного разупорядочения минерала.

Термическая стабильность ион-радикала SiO₄⁵⁻. Известно (см. например, Краснобаев и др., 1988), что радиационные ион-радикалы в минералах, в том числе и в цирконе термически нестабильны, причем динамика изменения формы сигналов и их интенсивности от температуры лабораторного отжига несет информацию о термоиндуцированных процессах перестройки структуры минерала. Нами изучена термическая стабильность парамагнитных центров в цирконах с различной степенью радиационного повреждения структуры при их изохронном отжиге на

Табл. 4.9. Параметры линии в области g-фактора 2.001–2.002 на спектрах ЭПР цирконов в исходном состоянии и после лабораторного облучения электронами

N⁰	Образец, состояние, температура наблюдения	Параметры линии	
		Значение g-фактора	Ширина ΔH_{pp} , Гс
1	Z1, исх. сост., 300	Нет сигнала	Нет сигнала
2	Z1, после обл., 300	2.0020	0.9
3	К-1177, исх. сост., 300	2.0016	1.2
4	К-1177, после обл., 300	2.0017	1.3
5	К-653, исх. сост., 300	2.0018	2.6
6	К-653, исх. сост., 77	2.0014	2.8
7	К-653, после обл., 300	2.0018	2.0

Table 4.9. Line parameters of ESR zircon spectra in initial state and after electron irradiation



Рис. 4.36. Зависимость интенсивности (а) и ширины линии (б) сигнала ион-радикала SiO_4^{5-} от температуры изохронного отжига цирконов К-1177, К-653 и К-618 (1–3)

Fig. 4.36. Intensity (a) and line width (6) of SiO_4^{5-} ionradical vs annealing temperature of K-1177, K-653 and K-618 zircons (1–3)

воздухе; на рис. 4.36 представлено изменение параметров спектров для цирконов К-1177, К-653, К-618 при увеличении температуры отжига от 400 до 1000 К (приведенные данные получены для одной навески образца при ее последовательном отжиге в указанном температурном интервале в течение 15 минут без дополнительного лабораторного облучения). Установлено, что во всех образцах интенсивность сигнала от ионрадикала SiO₄⁵⁻ уменьшается с ростом температуры отжига, при этом в образцах низкой степени повреждения (К-1177) сигнал исчезает при температуре порядка 800 К, а в образцах средней степени (К-653, К-618,) - при 900 К. Максимальная скорость отжига ион-радикала соответствует температуре 600 К, что совпадает с интенсивным экзоэффектом на кривых ДТА цирконов при 540-710 К (максимум при 600 К), а также



Рис. 4.37. Спектры ЭПР циркона К-618 в исходном сотоянии (1) и после отжига при 523, 893, 1003, 1343, 1523 К и дополнительного облучения пучком электронов (2–6)

Fig. 4.37. ESR spectra of K-618 zircon in initial state (1) and after annealing under 523, 893, 1003, 1343, 1523 K temperatures and electron irradiation (2–6)

с температурой максимальной скорости потери массы при 570–590 К. Можно предполагать, что перестройка структуры циркона при отжиге радиационного ион-радикала SiO_4^{5-} сопровождается выделением энергии по схеме: $SiO_4^{5-} \rightarrow SiO_4^{4-}$ + е⁻ +Q, где е⁻ - освобождающийся электрон, Q – энергия, выделяемая при струкурной релаксации; при этом нельзя исключить роль дегидратации в разрушении радиационных центров.

Параметры ион-радикала SiO₄⁵⁻ в цирконах средней степени радиационного поврежде-



Рис. 4.38. Форма линии сигнала ион-радикала SiO₄⁵⁻ в цирконе К-618 после отжига при 423 К (а) и 893 К (б) (залитые круги) в сравнении с модельными сигналами гауссовой (1) и лоренцевой (2) формы. ΔH_{pp}, Y_{max} – ширина и интенсивность линии

Fig. 4.38. Line shape of SiO_4^{5-} ion-radical in K-618 zircon after annealing under 423 K (a) and 893 K (b) temperatures (black circles) in comparison with Gauss (1) and Lorenz (2) model signals

ния значимо изменяются в процессе их отжига и отражают структурные преобразования матрицы. Ширина линии ион-радикала при увеличении температуры отжига изменяется немонотонно (рис. 4.36, б): при температурах до 700 К наблюдается уширение линии, а при дальнейшем отжиге – ее сужение; представляется, что уширение отражает рост степени искажения SiO₄-тетраэдров, в частности, за счет процесса дегидратации. Термическая стабильность ион-радикала ограничена температурой порядка 900 К.

Облучение электронами отожженных цирконов вызывает восстановление в них парамагнитных центров; на рис. 4.37 представлены спектры циркона группы III после отжига в интервале 423–1523 К и дополнительного лабораторного облучения пучком электронов (приведенные данные получены для нескольких навесок образца при их последовательном отжиге в указанном температурном интервале в течение 15 минут и облучения).

Установлено, что на начальной стадии термического восстановления структуры изменяется форма линии сигнала от ион-радикала SiO_4^{5-} со значением g-фактора 2.0018, а также фиксируется ее уширение; этот процесс продолжается до температуры порядка 900 К. Анализ формы линии методом линейных анаморфоз, моментов и методом параметра формы (Тихомирова, Воеводский, 1959; Пул, 1970; Соболев, 2007), показал, что в исходных образцах сигнал имеет форму, промежуточную между гауссовой и лоренцевой; при отжиге форма линии приближается к гауссовой (рис. 4.38), характерной для систем со статистическим распределением спиновых магнитных моментов (Вертц, Болтон, 1975). Уширение сигнала и приближение его формы к гауссовой на первой стадии отжига свидетельствует об увеличении разброса параметров ближнего порядка ион-радикала SiO⁵⁻. На второй стадии отжига в интервале от 900 до 1000 К форма сигнала не изменяется и близка к гауссовой, что свидетельствует о значительном разбросе параметров ближнего порядка ион-радикала. На третьей стадии от 1000 до 1300 К сигнал существенно трансформируется: дополнительно появляется линия шириной 1.2 Гс с близким значением g-фактора; на четвертой стадии при температурах свыше 1300 К происходит дальнейший рост этой линии. Можно предполагать ее связь с одной из разновидностей ион-радикала SiO₄⁵⁻, приуроченных к высококристаллическим областям матрицы циркона; температурный интервал ее появления и роста соответствует стадии эптаксиальной рекристаллизации структуры. Установлено, что на четвертой стадии отжига происходит изменение зависимости насыщения сигнала ЭПР от мощности СВЧизлучения (оно наступает при больших значениях, чем в неотожженных образцах). Это указывает на изменение релаксационных характеристик ион-радикала SiO₄⁵⁻ и согласуется с предположением о формировании его «кристалли-



Рис. 4.39. Спектры ЭПР цирконов К-1177 (а) и К-653 (б) в исходном состоянии после облучения пучком электронов (1) и после отжига и облучения пучком электронов (2–4) при температуре 1073 К продолжительностью 1, 3 и 5 час, соответственно

Fig. 4.39. ESR spectra of K-1177 (a) and K-653 (b) zircons after electron beam irradiation (1) and after annealing under 1073 K temperature over 1, 3 and 5 hours and electron beam irradiation (2–4)

ческой» разновидности. Кроме того, на четвертой стадии отжига в образце появляется широкий бесструктурный сигнал в области g-фактора около 2, по-видимому, связанный с примесными ионами Fe³⁺ во включениях.

Таким образом, ион-радикал SiO₄⁵⁻ можно рассматривать в качестве структурного зонда, который позволяет выделить в радиационноразупорядоченных цирконах начальную стадию термического восстановления структуры, связанную с отжигом радиационных парамагнитных центров, нефиксируемую дифракционными методами. На этой стадии имеет место увеличение степени искажения SiO₄-тетраэдров, связанное с особенностями процесса перезарядки центров, сопровождаемых дегидратацией (?). Появление нового сигнала при температурах, соответствующих началу эпитаксиальной рекристаллизации, может быть связано с одной из разновидностей ион-радикала SiO₄⁵⁻ в кристаллических областях матрицы циркона. Временная кинетика отжига структурных повреждений. Нами изучена временная стабильность парамагнитных центров в цирконах с различной степенью радиационного повреждения структуры при их изотермическом отжиге на воздухе при температурах 673–1473 К в течении 1–10 час; на рис. 4.39 представлена типичная временная динамика изменения спектров цирконов групп II и III после их лабораторного облучения пучком электронов и отжига различной длительности при температуре 1073 К, соответствующей окончанию стадии залечивания радиационных дефектов (преимущественно в направлении кристаллографической оси *а*) и началу стадии эпитаксиальной рекристаллизации.

Установлено, что во всех исследованных цирконах можно выделить несколько температурных и временных интервалов восстановления кристаллической структуры, при этом кинетика отжига различна в образцах разной степени радиационного повреждения. В частности, в образце



Рис. 4.40. Концентрация парамагнитных центров в цирконах К-1177 (а) и К-653 (б) в исходном состоянии (1) и в зависимости от времени отжига при температурах 673, 873, 1073 и 1273 К (2–5)

Fig. 4.40. Paramagnetic center concentration in K-1177 (a) and K-653 (6) zircons in the initial state (1) and depending on the annealing time at temperatures 673, 873, 1073 and 1273 K (2–5)

К-1177 концентрация дефектов структуры, на которых при облучении формируются парамагнитные центры, резко уменьшается в течение первого часа отжига, и в дальнейшем практически не зависит от времени отжига (рис. 4.40). Обращает на себя внимание немонотонность отжига дефектов: концентрация дефектов в образцах после отжига при 900 К выше, чем в образцах после отжига 700 К; этот эффект может быть связан с искажениями структуры SiO₄тетраэдров на первой стадии залечивания структры. Для всех температур отжига зафиксировано небольшое сужение линии сигнала от «кристаллического» ион-радикала SiO₄⁵⁻ с увеличением времени отжига (рис. 4.41), что, вероятно, отражает процесс постепенного упорядочения кристаллической структуры матрицы со временем. Образцы, отожженные при 1200 К характеризуются минимальной концентрацией (порядка 10¹⁴ спин/г) и минимальной (0.9 Гс) шириной линии ион-радикала SiO₄⁵⁻. Полученные параметры ион-радикала близки к таковым в образце с нулевой (очень низкой) степенью радиационного повреждения.

Кинетика отжига циркона К-653 резко отлична от описанной выше для пробы К-1177. Термическое разрушение дефектов, ответственных за формирование парамагнитных центров, происходит значительно медленнее и более значимо зависит от температуры. При температуре отжига до 700 К концентрация центров практически не измененяется, сохраняя близкое к исходному значение даже после отжига продолжительностью 10 час. Отжиг циркона К-653 при 900 К, как и образца К-1177, приводит к росту (!) концентрации центров, причем при данной температуре их концентрация увеличивается с увеличением продолжительности отжига, и при отжиге в течение 10 час она превышает таковую в исходном кристалле. Представляется, что искажения кремнекислородной подрешетки на начальной стадии отжига цирконов средней степени повреждения более значительны, а процессы перестройки ближнего порядка дефектов протекают медленнее. Для циркона К-653, как и для образца К-1177, ширина линии сигнала значимо зависит от температуры, и менее значимо, от продолжительности отжига. После отжига образца К-653 при температуре 1200 К в течение 10 часов концентрация ион-радикала SiO₄⁵⁻ составляет порядка 10^{14} спин/г, а ширина его линии – 0.9 Гс, т.е. его параметры сравниваются с таковыми в образце К-1177 после отжига и в образце Z1 с нулевой (очень низкой) степенью радиационного повреждения.



Рис. 4.41. Зависимость ширины линии ЭПР цирконов К-653 (а) и К-1177 (б) от температуры их отжига длительностью 1 (1), 3 (2), 5 (3) и 10 час (4)

Fig. 4.41. ESR spectrum line width of K-653 (a) and K-1177 (6) zircons vs annealing temperature over 1 (1), 3 (2), 5 (3) and 10 hours (4)

Таким образом, использование парамагнитного ион-радикала SiO₄⁵⁻ в качестве структурного зонда позволяет получать информацию о кинетике термического восстановления структуры радиационно-поврежденного циркона. Выявлены различия кинетики рекристаллизации образцов групп II и III. Получены близкие значения параметров ион-радикала SiO_4^{5-} в образцах групп II и III после их отжига при температурах более 1300 К на воздухе в течение 10 час и параметров исходных образцов группы I, что указывает на восстановление в процессе отжига структуры ближнего порядка радиационно-поврежденных образцов.

4.8. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным импульсной катодолюминесценции

Хорошо известна способность природных цирконов люминесцировать под действием пучка электронов, при этом высокоэффективное возбуждение образцов сильноточным импульсным электронным пучком дает возможность наблюдения люминесценции даже в образцах средней и высокой степени метамиктности, яркость свечения которых обычно снижена. Данные по ИКЛ циркона при высоких плотностях возбуждения в литературе отсутствуют.

В настоящем разделе проанализированы спектры ИКЛ цирконов различной степени радиационного повреждения; на примере циркона К-618 Бердяушского массива продемонстрировано влияние лабораторного отжига и термовосстановления кристаллической структуры на люминесценцию под действием сильноточного импульсного электронного пучка.

На рис. 4.42 приведены типичные спектры ИКЛ цирконов в видимом спектральном диапазоне, что обусловлено спектральной чувствительностью приемного тракта прибора Клавир. Спектры являются суперпозицией нескольких широких полос в сине-зеленой и желтой областях спектра с максимумами 2.60–2.70 и 2.3 эВ и ряда узких линий с максимумами 2.14 и 2.55 эВ, обладающих тон-



Рис. 4.42. Спектры ИКЛ цирконов К-618 (1), К-653 (2), К-1177 (3) и Z1 (4) в исходном состоянии и после облучения ионами Не (5). Линии гауссовой формы – индивидуальные составляющие спектра 1

Fig. 4.42. Pulse cathode luminescence spectra of K-618 (1), K-653 (2), K-1177 (3) and Z1 (4) zircons in initial state and after He irradiation (5)

кой структурой (последние обусловлены f-f переходами примесных ионов Dy³⁺). Широкие полосы связаны с дефектными фрагментами структуры поврежденного циркона – центрами люминесценции B₁ и C, проявляющимися и на спектрах свечения под действием синхротронного излучения.

В цирконах со средней степенью повреждения (К-618, К-653) преобладает свечение центра В₁, в высококристаллических разностях (К-1177, Z1) более четко выявляется люминесценция центра С. При этом относительная интенсивность свечения центра С в высококристаллическом цирконе Z1 увеличивается после его лабораторного облучения ионами гелия, приводящего к увеличению степени повреждения его структуры.

На рис. 4.43 на примере циркона К-618 представлена динамика изменения спектров ИКЛ при термическом восстановлении структуры



Рис. 4.43. Спектры ИКЛ циркона К-618 в исходном состоянии (1) и после изохронного отжига при температурах 783, 1073 и 1523 К (2–4)

Fig. 4.43. Pulse cathode luminescence spectra of K-618 zircon in initial state (1) and after annealing under 783, 1073 and 1523 K temperatures (2–4)

минерала в процессе изохронного отжига в течение 15 мин при температурах 423–1523 К. Видно, что при отжиге относительная интенсивность люминесценции центра С, связанного с дефектами кремнекислородной подрешетки, уменьшается, а интенсивность свечения ионов Dy³⁺ растет. При температурах отжига 423-780 К отношение интенсивностей центра С и ионов Dy³⁺ уменьшается, что указывает на протекание процессов упорядочения центров свечения уже на ранних этапах рекристаллизации. При температурах 780 К<T<1000 К отношение этих интенсивностей меняется незначительно; напротив после отжига при температурах выше 1000 Кэто отношение уменьшается более чем на порядок за счет резкого роста свечения примесных ионов Dy³⁺, обусловленного рекристаллизацией образцов.

Установлено, что кинетика затухания ИКЛ

также достаточно значимо изменяется при отжиге проб, в частности, постоянная времени свечения примесных центров Dy³⁺ увеличивается в процессе отжига в несколько раз и достигает для образца, отожженного при 1523 K, значения порядка 120 мкс, близкого к таковому для затухания фотолюминесценции этих центров в цирконе (Nasdala et al., 2003).

Таким образом, ИКЛ позволяет исследовать процессы преобразования собственных и примесных структурных дефектов, в том числе на ранних стадиях рекристаллизации.

4.9. Особенности микроструктуры и термического восстановления радиационно-поврежденных цирконов по данным ИК-спектроскопии

Исследованиям в области ИК-спектроскопии цирконов посвящено большое число работ, в частности, для анализа радиационных и термических преобразований структуры минерала (см., например, Nasdala et. al., 2003). Для кристаллического циркона фундаментальные моды колебаний регистрируются в диапазоне 250-1000 см-¹. В ИК-спектрах выделяются собственные частоты колебаний SiO₄-тетраэдров, активные в средней ИК-области моды v₃(SiO₄) (антисимметричные валентные колебания А₂₀ при 980 и Е₀ при 880 см^{-1}) и v_4 (SiO₄) (антисимметричные деформационные колебания А₂₀ при 606 и Е₀ при 431 см⁻¹), а также моды решеточных колебаний в дальней ИК-области – ниже 400 см⁻¹ (Zhang, Salje, 2001). Положение, ширина и интенсивность линий в спектрах чувствительны к примесному составу, содержанию ОН-групп и степени метамиктности образцов. В работе (Woodhead et al., 1991) было показано, что метамиктизация природных цирконов обычно приводит к ослаблению или полному исчезновению решеточных колебаний полос 312, 384 и 433 см⁻¹ (последнюю авторы цитированной работы в отличие от (Zhang, Salje, 2001), относят к решеточным колебаниям), что может быть связано с исчезновением дальнего порядка при больших вариациях длин связей Zr-O и углов Zr-O-Si в радиационно-поврежденной матрице. Собственные колебания тетраэдров – полосы валентных и деформационных колебаний (Woodhead et. al., 1991) обычно сохраняются при метамиктизации, что указывает на сохранение основных особенностей ближнего порядка. Уширение и снижение интенсивности этих полос свидетельствует о снижении симметрии SiO₄-тетраэдров и разупорядочении их ближайшего окружения. В работе (Zhang, Salje, 2001) подчеркивается, что в метамиктных образцах обычно наблюдаются дополнительные пики при 520, 680 и 1100 см-1, увеличивающие свою интенсивность с дозой облучения образцов D₂; их природа однозначно не интерпретирована. Кроме того, в области средних доз облучения наблюдается узкий максимум 796 см⁻¹, который, по мнению авторов работы (Zhang, Salje, 2001), может быть обусловлен радиационно-индуцированной промежуточной фазой или структурными искажениями в области границ аморфных и кристаллических участков в частично метамиктных образцах. В работе (Вотяков и др., 2000) было показано, что отношение интенсивностей деформационных и валентных колебаний тетраэдров I(620 см⁻¹)/I(920 см⁻¹) практически линейно уменьшается с ростом степени метамиктности образцов.

В настоящем разделе выполнено экспериментальное исследование влияния атомного разупорядочения на колебательные спектры циркона на примере природных образцов, различающихся степенью структурного совершенства.

ИК-спектры цирконов в исходном состоянии. Типичные спектры образцов приведены на рис. 4.44. На ИК-спектрах наблюдаются полосы валентных (886–902 и 980–990 см⁻¹) и деформационных колебаний (435 и 609–612 см⁻¹), малоинтенсивные узкие пики 695, 778–780, 797–800 и 1160 см⁻¹, а также полосы 1087 и 518–520 см⁻¹, специфические для метамиктных цирконов.

Представляется, что в качестве критерия степени радиационного повреждения может быть использовано отношение интенсивности линий 1100 и 880–900 см⁻¹. Соотношение I_{1100}/I_{900} в зависимости от постоянной решетки *с*, определенной рентгеногафически, показано на рис. 4.45. Экспериментальные точки данной зависимости хорошо соответствуют



Рис. 4.44. Типичные ИК спектры в области собственных колебаний цирконов различной степени радиационного повреждения К-1177 (1), Бл-2 (2), 94с (3), К-1137 (4), 98с (5), К-618 (6), К-1251 (7). Линии – индивидуальные гауссовы составляющие спектра 1 с указанием максимумов основных линий

Fig. 4.44. IR-spectra of K-1177 (1), Bl-2 (2), 94c (3), K-1137 (4), 98c (5), K-618 (6), K-1251 (7) zircons with different radiation damage degree

тренду изменения постоянных решетки циркона с ростом степени повреждения. Для образцов низкой степени повреждения, радиационное расширение объема элементарной ячейки которых $\Delta V < 0.3\%$ ($D_{a} < 10^{18} \alpha$ -расп./г), соотношение I_{1100}/I_{900} не превышает 0.7; для образцов средней степени повреждения с $\Delta V=1.3-1.4\%$ ($\sim 2.0\cdot10^{18} \alpha$ -расп./г) значение $I_{1100}/I_{900}=0.8-1.2$.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии цирконы К-1251, К-618, К-653, К-1098 наиболее повреждены, обладают наименьшей К-1137, К-1177; 94с; Бл-2; Z1. Критерием повреждения может служить соотношение интенсивностей линий 1100 см⁻¹ и 880–900 см⁻¹ в ИК



Рис. 4.45. Соотношение интенсивностей линий 1100 см⁻¹ и 880–900 см⁻¹ в ИК-спектрах значения постоянной решетки *с* циркона различной степени радиационного повреждения Z1 (1), Бл-2 (2), 94c (3), K-1137 (4), K-1177 (5), K-251 (6), K-618 (7), K-653 (8), K-1098 (9)

Fig. 4.45. The intensity ratio of IR-lines 1100 cm⁻¹ and 880–900 cm⁻¹ vs. lattice constant c in zircons with different radiation damage degree

спектрах образцов. Критерий является интегральным (соотношение линий определяется количеством соответствующих структурных фрагментов в среднем по образцу); для структурно гетерогенных цирконов он может отражать соотношение кристаллической и аморфизованной фаз.

ИК-спектры цирконов после отжига. Исследовано изменение ИК спектров в процессе изохронного отжига образцов средней степени радиационного повреждения. В процессе лабораторного отжига ИК спектры образцов закономерно изменяются: происходит увеличение интенсивности и сужение полос валентных и деформационных колебаний, а также уменьшение интенсивности полос, специфических для метамиктных областей; указанные изменения немонотонны (рис. 4.46).

На рис. 4.47 показаны интенсивности отдельных полос колебаний в процессе отжига. На начальных стадиях отжига (при T<~700 K) интенсивности валентных и деформационных колебаний SiO₄ тетраэдров практически постоянны; при T>~700 K они увеличиваются, что может быть связано с увеличением кристаллической фракции в образце и/или росте степени упорядочения минерала. Этот результат



Рис. 4.46. ИК спектры образца циркона К-618 в исходном состоянии (1) и в процессе изохронного отжига на воздухе при температурах 423, 523, 773, 1003, 1523 К (2–6)

Fig. 4.46. IR-spectra of K-618 zircon in initial state (1) and after annealing under 423, 523, 773, 1003, 1523 K temperatures (2–6)

согласуется с рентгенографическими данными. Напротив, для полос ~1100 и 520 см-1, специфических для метамиктных областей, зафиксировано их возрастание на начальных стадиях отжига (при T<~700 K), когда какие-либо преобразования структуры рентгенографически еще не наблюдаются; затем интенсивности этих полос уменьшаются и достигают минимума в образце, отожженном при 1523 К. Можно предполагать, что на начальных стадиях отжига происходят определенные структурные преобразования в аморфизованных участках цирконовой матрицы; в частности, в них возможен рост степени неупорядоченности, связанный с дегидратацией образцов при данных температурах. Полученный результат согласуется с данными рентгенографии и ЭПР. Таким обра-



Рис. 4.47. Зависимость интенсивности полос в ИКспектрах циркона К-618 от температуры его отжига. А – валентные и деформационные колебания SiO₄тетраэдров (1, 2 – полосы 886–902 и 609–612 см⁻¹); б – колебания, связанные с аморфными областями (3, 4 – полосы 1087 и 518–520 см⁻¹). Интенсивности нормированы на поглощение в области 1250 см⁻¹

Fig. 4.47. IR-line intensity in K-618 zircon vs. annealing temperature

зом, результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о многостадийности процесса рекристаллизации и указывают на протекание структурных изменений в аморфизованных областях циркона на ранних стадиях рекристаллизации.

В целом полученные результаты согласуются с представлениями о многостадийном характере рекристаллизации циркона: по данным ИК-спектроскопии, которая несет информацию о структуре ближнего и среднего порядка в минерале (в отличие от ренгеновской дифракции – метода изучения дальнего порядка), определенные структурные преобразования радиационно-поврежденного циркона имеют место уже на ранних стадиях отжига; можно предполагать их связь с разупорядочением аморфной фракции минерала.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее. В настоящем разделе выполнены комплексные исследования микроструктуры и спектроскопических свойств серии природных цирконов различного генезиса; по данным рентгеновских дифракционных исследований порошковых проб определена степень их радиационного повреждения; изучены закономерности термического восстановления кристаллической структуры цирконов; показано, что в ряде образцов структурная перестройка при отжигах обусловлена процессами дегидратации. Методом РФЭ-спектроскопии обнаружены изменения электронной структуры и характеристик химической связи в радиационно-поврежденных образцах; показано, что атомное разупорядочение наиболее значимо проявляется в спектрах остовных O1s состояний и валентной полосы, в частности, в радиационно-поврежденных пробах обнаружен не характерный для циркона тип атомов О, близкий по спектроскопическим параметрам к таковым у атомов О в структуре кварца; с учетом данных компьютерного моделирования сделан вывод о том, что наблюдаемые изменения спектров атомов О в цирконе связаны с начальной стадией полимеризации его структуры при образовании кислородных вакансий. Данные рамановского микрозонда использованы для анализа локального разупорядочения структуры гетерогенных цирконов вследствие автооблучения, а также для определения степени повреждения поверхностных слоев кристаллов после их лабораторного облучения ионами Не; полученные результаты определения степени повреждения цирконов при автооблучении сопоставлены с данными оценок накопленной ими радиационной дозы, что позволило сделать вывод о частичном восстановлении структуры ряда образцов в наложенном термальном событии. Полученные результаты рамановского микроанализа структурного повреждения образцов привлечены для оценки перспектив использования метода РЭС для определения структурного состояния гетерогенных цирконов; установлено, что структурно-чувствительным параметром рентгеновских эмиссионных спектров является ширина и форма линии SiK_a; выполнена физическая интерпретация наблюдаемого эффекта, состоящая во влиянии на спектр валентной полосы циркона состояния химической связи Si-O. Для исследования преобразования структуры у радиационно-поврежденных образцов на уровне ближнего порядка использован метод ЭПР, а также люминесцентная спектроскопия с селективным возбуждением синхротронным излучением и импульсным электронным пучком высокой плотности; проанализирована природа ряда радиационных парамагнитных центров, обсуждены их структурные модели; показано, что ион-радикал SiO₄⁵⁻ может быть использован в качестве «зонда» структурных преобразований циркона при радиационной деструкции и термическом восстановлении. Степень повреждения цирконов различного генезиса и стадийность термического восстановления структуры по данным ЭПР сопоставлены с таковыми по данным ИКспектроскопии; показано, что результаты двух спектроскопических методик позволяют получить близкие материаловедческие выводы, в частности, выявить ранее неизвестные закономерности структурных преобразований циркона на ранних стадиях его отжига. Результаты проведенных исследований позволяют диагностировать структурное состояние цирконов, в том числе с достаточно высоким (до единиц микрон) пространственным разрешением, а также делать выводы об их радиационно-термической истории и степени замкнутости U-Th-Pb-системы, т.е. полученные данные составляют основу для химического микрозондового датирования этого минерала.