

УДК 549.514.81:544.23.022.51:(543.442.2 + 543.429.23)

Е.А. Калиниченко, А.Б. Брик, Л.М. Степанюк, А.М. Калиниченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: kalinichenko@igmr.gov.ua

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МЕТАМИКТНОГО ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ РФА И ЯМР

С использованием методов рентгенофазового анализа и ядерного магнитного резонанса исследованы формы вхождения протонов и кремния и особенности структуры метамиктного (с высоким содержанием U) и кристаллического циркона из гранитов Украинского щита. Показано, что в структуре метамиктного образца (поглощенная доза $D \approx 8 \cdot 10^{18}$ α -распад/г, III стадия метамиктизации) присутствуют кристаллическая и аморфная фазы циркона. Последняя содержит, кроме того, небольшое количество слабоупорядоченной фазы кварца, аморфного гидратированного кремнезема ($\text{Si}_{1-x}\text{O}_{2-x}(\text{OH})_x$) и, предположительно, аморфного ZrO_2 , который при отжиге трансформируется в $t\text{-ZrO}_2$. Структура циркона с низким содержанием U (поглощенная доза $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α -распад/г, I стадия метамиктизации) в основном кристаллическая, с небольшой примесью аморфной фазы циркона. В метамиктном цирконе присутствуют OH-группы (1,2 мас. % H_2O), преимущественно Si-OH-группы в аморфном гидратированном кремнеземе. В цирконе I стадии метамиктизации таких групп на порядок меньше (0,1 мас. % H_2O). Предполагается, что количество OH-групп в метамиктной фазе циркона отражает активность воды в магматической и постмагматической истории минерала. Показано, что в метамиктном и кристаллическом цирконе в граничном слое зоны на расстоянии до 2 нм от оси трека ядра отдачи могут формироваться фазы SiO_2 и ZrO_2 вследствие более быстрого понижения температуры, чем в остальной структуре. Показано, что структура метамиктного циркона рекристаллизуется на ≈ 90 % в температурном интервале $T = 600\text{—}1000$ °C в течение трех часов и сопровождается частичным перераспределением OH-групп в структуре, частичной дегидроксидацией аморфной фазы, снижением ее количества, образованием и исчезновением фазы $t\text{-ZrO}_2$.

Введение. Циркон ZrSiO_4 — аксессуарный минерал магматических, метаморфических и осадочных пород, в незначительном количестве содержащийся в лунных минералах, метеоритах и тектитах. Обычно циркон содержит 5—4000 ppm U и 2—2000 — Th и широко используется в U-Th-Pb датировании геологических объектов [2, 7, 15]. Альфа-распад радиоактивных элементов (в основном U и Th), изоморфно замещающих атомы Zr, обуславливает разрушение кристаллической структуры и переход циркона в метамиктное состояние.

Природу метамиктности циркона длительное время исследуют с применением комплекса физико-химических методов [2—10, 14, 15, 17]. В зависимости от накопленной дозы α -облучения (D) выделяют три стадии разру-

шения структуры циркона [7]. В слабометамиктном цирконе ($D < 3 \cdot 10^{18}$ α -распад/г — I стадия) преобладают точечные дефекты. При средней метамиктности ($D = (3\text{—}8) \cdot 10^{18}$ α -распад/г — II стадия) структура состоит из кристаллических областей с точечными дефектами и треков аморфизованного вещества. В метамиктном цирконе ($D > 8 \cdot 10^{18}$ α -распад/г — III стадия) дальний порядок отсутствует, структура пористая [4, 6, 7, 10, 17]. Полностью метамиктная структура представляет собой наноразмерные блоки кристаллического циркона размером ≈ 10 нм, ориентированно включенные в аморфный матрикс [6, 7]. Возможно формирование аморфных фаз SiO_2 и ZrO_2 [6].

Разрушение кристаллической структуры при авторадии обусловлено главным образом смещениями атомов из равновесных положений при столкновениях с массивными

ядрами отдачи, образующимися при α -распаде радиоактивных ядер [4, 6, 7, 9, 15]. Вдоль трека ядра отдачи формируется аморфная область, окруженная зонами с нарушенной структурой, содержащими точечные дефекты. Перекрывание аморфизированных областей и накопление структурных нарушений приводит к метамиктизации структуры.

В цирконах с разной степенью метамиктизации в зависимости от их состава и геологической истории могут присутствовать молекулы H_2O и/или ОН-групп (до $\sim 16,0$ мас. % воды) [6, 10, 14, 15, 17, 19]. Представления о возможных механизмах вхождения Н-содержащих групп в структуру циркона и их роли в метамиктизации и рекристаллизации остаются дискуссионными. Предполагается, что незначительная часть ($\leq 0,1$ мас. %) ОН-групп захватывается при кристаллизации, большая часть молекул H_2O и/или ОН-групп внедряются в процессе или после радиационных разрушений [10, 14, 15, 17].

Для многих образцов циркона характерно зональное строение [6, 7, 10, 14, 15, 17]. В ряде метамиктных цирконов присутствуют микрообласти с малыми аналитическими суммами оксидов элементов (91–98 мас. %) и высоким содержанием актиноидов (особенно U и Th) и катионов M^{2+} (Ca, Fe), что объясняется изменениями в разрушенной структуре в гидротермальных условиях [10, 14, 17]. В метамиктных цирконах с суммой оксидов ≈ 100 мас. % количество катионов M^{2+} и Н-содержащих групп незначительное [6, 17].

Нагрев метамиктного циркона при температуре $T > 800$ °С в течение ~ 1 ч приводит к существенным изменениям и частичному восстановлению структуры: при $T = 850$ – 1100 °С формируются фазы ZrO_2 и SiO_2 , при $T \sim 1120$ – 1500 °С в оксидах происходят фазовые переходы с одновременной рекристаллизацией структуры с образованием гранул размером ≤ 1 μm [7, 10, 19].

Исследование метамиктных цирконов с помощью метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволили установить ряд характерных особенностей структуры метамиктных цирконов, в том числе наличие кристаллических и аморфных областей, большое количество дефектов в кристаллических областях, формирование фаз SiO_2 и ZrO_2 в аморфных областях [2–5, 7–9, 15 и др.]. По данным ЯМР ^{29}Si , метамиктизация циркона происходит при

дозе $D_{max} \approx 1 \cdot 10^{19}$ α -распад/г, что соответствует рентгеноструктурным данным [3, 5, 7–9].

Несмотря на большой объем исследований представления о механизмах радиационного поражения структуры циркона, формах воды в цирконе и ее роли в метамиктизации и рекристаллизации остаются дискуссионными [3–10, 14, 15, 17, 19].

Цель данной работы — выяснение особенностей состава и структуры метамиктных цирконов из магматических пород Украинского щита (УЩ), форм вхождения Н-содержащих групп и кремния в исследованные образцы и возможной роли таких групп в процессе метамиктизации.

Объекты и методы исследования. Был исследован циркон из чаусовского гранита Среднего Побужья (обр. 1, коричневая окраска, высокое содержание U) и габбро-монцонита Новоукраинского массива (обр. 2, светло-коричневая окраска, содержание U существенно меньше). Возраст циркона обеих проб 2,04 млрд лет. Поверхность граней отдельных кристаллов обр. 1 сильно трещиноватая. С помощью микронзонда обнаружено зональное строение зерен, усложненное трещиноватостью. Зональность, вероятно, "магматическая", представляет собой чередование концентрических зон, различающихся по содержанию примесей, в основном Fe и Ca (табл. 1).

Образец 1 последовательно прогревали в интервале $T = 150$ – 1000 °С в течение 1 ч, после чего проводили его исследование.

В качестве основных методов исследования использовали РФА (рентгенофазовый анализ) и ЯМР высокого разрешения (MAS ЯМР) на ядрах 1H и ^{29}Si . Дифрактограммы и спектры ЯМР регистрировали при комнатной температуре. Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении Cu-K α линии анода с Ni-фильтром в отраженном пучке при геометрии съемки по Бреггу-Бретано в угловом интервале 10 – 80° с шагом $0,05$. Спектры ЯМР регистрировали на импульсном спектрометре с Фурье преобразованием AVANCE-400 (Bruker). Частота вращения образцов 5 кГц. ЯМР ^{29}Si , время задержки между импульсами 60 с. Химические сдвиги δ измеряли в миллионных долях (м. д. (ppm)) относительно тетраметилсилана (ТМС).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Данные РФА. На рис. 1 приведены дифрактограммы обр. 1, исходного и после отжи-

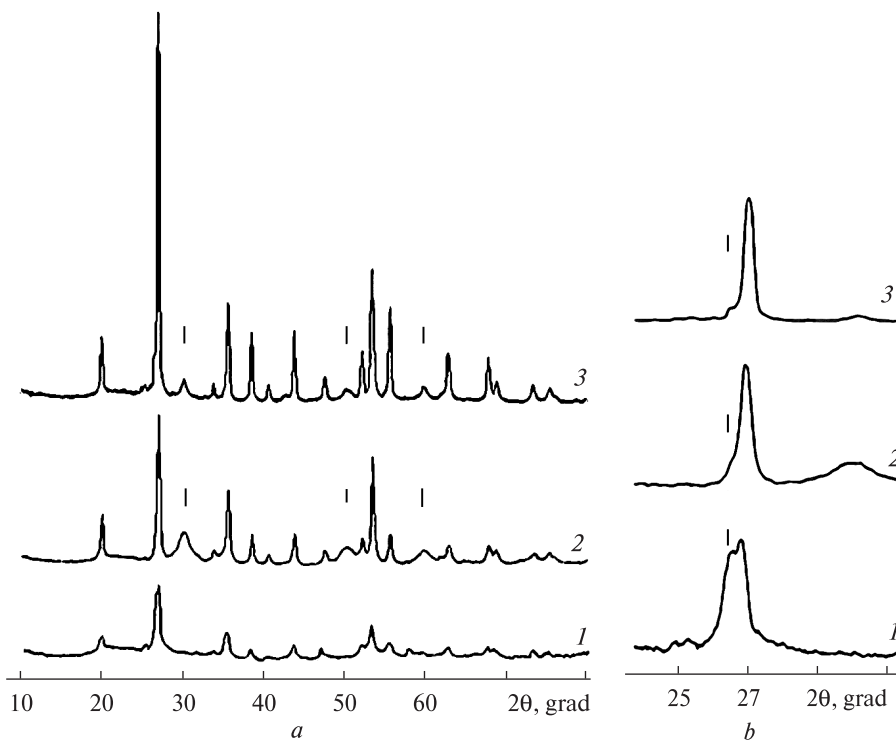


Рис. 1. Дифрактограммы обр. 1: исходного (1) и после отжига при температуре $T = 900$ (2) и 1000 °C (3) в диапазоне $2\theta = 10-80^\circ$ (a), $25-30^\circ$, в разном масштабе (b). Указано положение рефлексов $t\text{-ZrO}_2$ (a) и SiO_2 (b)

Fig. 1. Diffractograms of sample 1: origin (1) and after annealing at temperature $T = 900$ (2) and 1000 °C (3) in the range $2\theta = 10-80$ grad (a), $25-30$ grad, in the different scales (b). The peaks of $t\text{-ZrO}_2$ (a) and SiO_2 (b) are marked

га при $T = 900$ и 1000 °C. Указаны рефлексы тетрагонального (t) ZrO_2 (рис. 1, a) и кристаллического кварца (рис. 1, b), остальные рефлексы соответствуют кристаллическому циркону. Фазовый состав исследованного обр. 1 приведен в табл. 2.

Необходимо отметить, что дифракционные пики не расщепляются несмотря на видимую зональность обр. 1, хотя рядом с более узкими пиками отчетливо проявляются

диффузные дифракционные полосы. Это соответствует данным РФА для метамиктных цирконов [7]. Все рефлексы дифрактограммы исходного образца уширены, что указывает на наличие блоков кристаллов ZrSiO_4 низкой кристалличности в объеме аморфной фазы (широкий фоновый рефлекс в диапазоне $2\theta = 20-40^\circ$ [7]). Отчетливо проявляется рефлекс от кварца низкой кристалличности.

Таблица 1. Химический состав обр. 1 из гранита УЩ, мас. %

Table 1. The chemical analysis of sample 1 from the Ukrainian Shield, mas. %

Зона	SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	PbO	HfO_2	ZrO_2	UO_2	Общее количество
Светлая	31,73	0	0,01	0,02	0,32	2,08	64,55	0,53	99,24
Темная	27,78	0	1,74	1,62	0,13	1,98	56,86	0,59	90,70
Светлая	31,31	0	0	0,01	0,30	2,28	65,75	0,16	99,81
	32,08	0	0,01	0	0,13	2,08	62,73	0,4	97,43
	32,33	0	0,01	0,02	0,27	2,34	60,80	0,31	96,08
Темная	28,50	0	1,78	2,01	0,08	1,95	54,88	0,44	89,64
Светлая	32,85	0	0,01	0	0,35	2,24	63,79	0,14	99,38
Темная	28,48	0	2,33	2,76	0,09	1,87	52,54	1,07	89,14
Светлая	32,11	0	0,01	0,04	0,67	2,28	63,05	1,0	99,16
Темная	27,57	0,17	2,29	2,48	0,19	1,73	52,27	0,94	87,64
Светлая	32,52	0	0,01	0,01	0,22	2,18	62,86	0,17	97,97
	32,27	0	0	0	0,19	2,49	63,19	0,2	98,34
	33,28	0	0,02	0,02	0,21	2,27	63,18	0,02	99,00

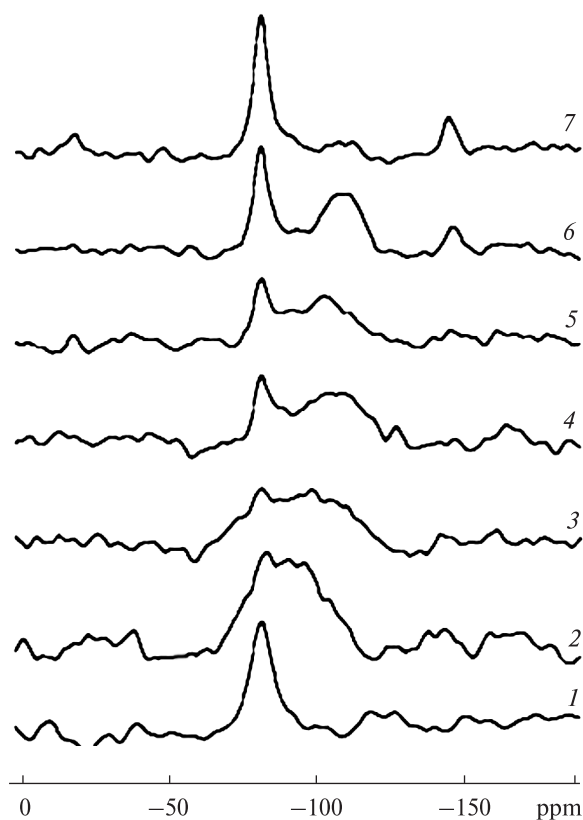


Рис. 2. Спектры MAS ЯМР ^{29}Si исходного обр. 2 (1) и обр. 1: исходного (2) и после отжига при $T = 600$ (3), 700 (4), 800 (5), 900 (6) и 1000 (7) °C. Символами отмечены вращательные спутники

Fig. 2. ^{29}Si MAS NMR spectra of origin sample 2 (1) and of sample 1: origin (2) and after annealing at $T = 600$ (3), 700 (4), 800 (5), 900 (6) and 1000 (7) °C. The spinning satellites are marked by asterisks

В процессе прогрева при $T = 900$ и 1000 °C интенсивность рефлексов от кварца и аморфной фазы снижается, кристаллического циркон — возрастает. После прогрева при $T = 900$ °C появляются рефлексы от $t\text{-ZrO}_2$ слабой кристалличности, интенсивность которых заметно снижается после прогрева при $T = 1000$ °C. Следует отметить, что по данным РФА, в обр. 1 нет включений моноклинного ZrO_2 , иногда присутствующих в цирконе [7].

В спектре MAS ЯМР ^{29}Si исходного обр. 2 присутствует одна узкая компонента на $\delta = -81,0$ м. д. (рис. 2), что указывает на поглощенную дозу α -излучения $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α -распад/г [7, 9]. Спектр исходного обр. 1 состоит из двух, узкой и широкой, слабо разрешенных компонент на $\delta_1 = -81,0$ и $\delta_2 \approx -90$ м. д. соответственно, с соотношением значений интенсивности $I_1 : I_2 \approx 0,1 : 1$. Форма сигнала характерна для циркона с поглощенной дозой

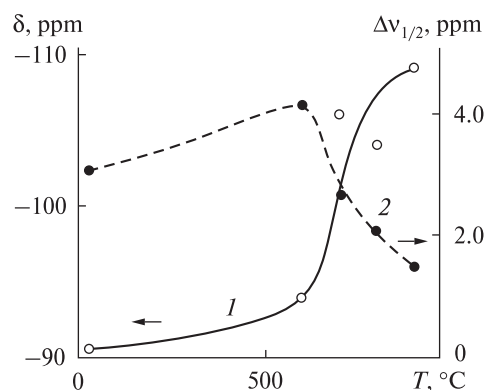


Рис. 3. Химический сдвиг δ (1) и ширина на половине высоты $\Delta\nu_{1/2}$ (2) сигнала MAS ЯМР ^{29}Si , обусловленного ядрами ^{29}Si в аморфной фазе обр. 1, в зависимости от температуры прогрева

Fig. 3. The chemical shift δ (1) and the line width at half-height $\Delta\nu_{1/2}$ (2) of the ^{29}Si MAS NMR signal due to ^{29}Si nuclei in amorphous phase of sample 1 versus annealing temperature

$D \approx 7,5 \cdot 10^{18}$ α -распад/г [7]. Компоненты спектра обусловлены ядрами ^{29}Si в кристаллической и аморфной структуре циркона соответственно [3, 5, 7–9]. После прогрева при $T = 600$ °C линия на δ_2 уширяется, после дальнейшего прогрева — сужается (практически линейно с ростом температуры) и смещается в низкочастотную область (рис. 3). В ходе прогрева при $T \geq 600$ °C интенсивность компоненты на δ_1 растет, на δ_2 — снижается (рис. 4). После отжига при $T = 1000$ °C интенсивность узкой компоненты заметно возрастает, компонента из двух составляющих на -108 и ≈ -111 м. д. малоинтенсивна (рис. 2, 7).

Спектры MAS ЯМР ^1H исходных образцов заметно различаются (рис. 5). Спектр обр. 1 представлен широкой (значительно более ин-

Таблица 2. Фазовый состав и интенсивность дифракционных рефлексов обр. 1 из гранита УЩ
Table 2. The phase composition and the X-ray peak intensities of sample 1 from the Ukrainian Shield

$T, ^\circ\text{C}$	Фаза	Рефлекс	
		$2\theta, \text{grad}$	Интенсивность, I, c^{-1}
Исх.	ZrSiO_4	26,75	3426
	SiO_2	26,55	3177
900	ZrSiO_4	26,85	27
	SiO_2	26,55	26,55
	$t\text{-ZrO}_2$	29,95	30,15
1000	ZrSiO_4	27	15548
	SiO_2	26,55	2303
	$t\text{-ZrO}_2$	30,15	1480

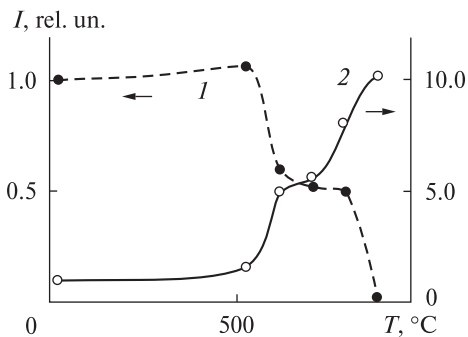


Рис. 4. Относительные интенсивности линий в спектре MAS ЯМР ^{29}Si обр. 1, обусловленные ядрами ^{29}Si в аморфной (1) и кристаллической (2) структуре циркона, в зависимости от температуры прогрева

Fig. 4. The relative intensities of lines in ^{29}Si MAS NMR spectra of sample 1, due to ^{29}Si nuclei in amorphous (1) and crystalline (2) zircon structure versus annealing temperature

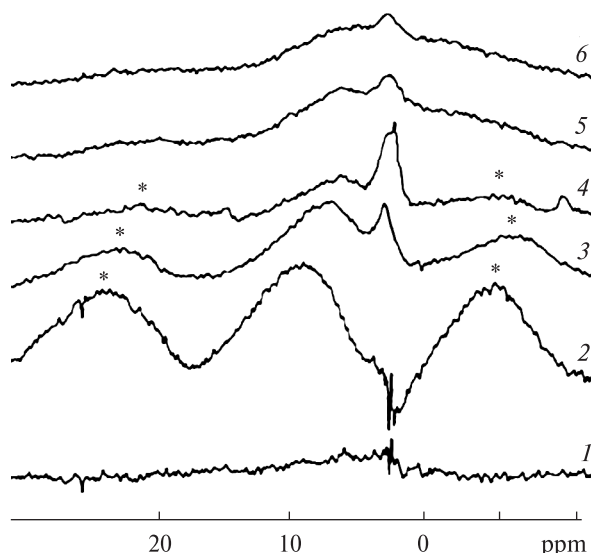


Рис. 5. Спектры MAS ЯМР ^1H исходного обр. 2 (1) и обр. 1: исходного (2) и после отжига при $T = 500$ (3), 600 (4), 700 (5) и 800 (6) °C. Символами отмечены вращательные спутники

Fig. 5. ^1H MAS NMR spectra of origin sample 2 (1) and sample 1: origin (2) and after annealing at $T = 500$ (3), 600 (4), 700 (5) and 800 (6) °C. The spinning satellites are marked by asterisks

тенсивной) и узкой линиями на $\delta_1 = 9,0$ и $\delta_2 = 2,5$ м. д., обусловленными протонами ОН-групп в аморфной и кристаллической структуре циркона соответственно [3]. Эти компоненты присутствуют и в спектре обр. 2, однако интенсивность широкой компоненты низкая. Это соответствует тому, что ОН-группы являются основной формой Н-содержащих групп в метамиктном цирконе, по данным

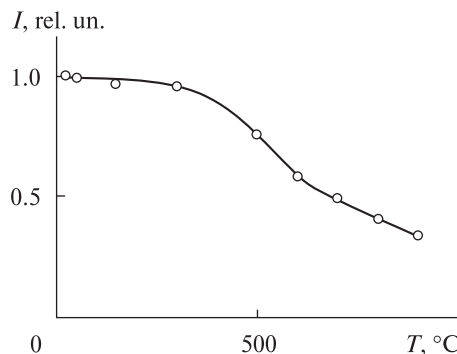


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности сигнала ЯМР ^1H обр. 1 от температуры прогрева

Fig. 6. The relative intensity of ^1H NMR signal of sample 1 versus annealing temperature

инфракрасной спектроскопии (ИКС) [10, 14, 17, 19].

Исходя из интенсивности сигналов в стационарных спектрах ЯМР ^1H , количество ОН-групп в обр. 1, 2 составляет 1,2 и 0,1 мас. % H_2O соответственно. В качестве эталона использовали природный тальк.

После прогрева обр. 1 при $T = 200\text{--}300$ °C интенсивность сигнала немного снижается, при 500 °C — форма и интенсивность компонент заметно меняются, при 600 °C — в узкой компоненте проявляются две составляющие (рис. 5, 6). В результате увеличения температуры прогрева широкая компонента смещается в низкочастотную область при снижении ее интенсивности. В интервале $T = 500\text{--}700$ °C снижается интенсивность широкой компоненты, при $T = 700\text{--}900$ — интенсивности обеих компоненты.

Распределение температуры в окрестности трека ядра отдачи. В образцах метамиктного циркона предполагается формирование аморфных фаз ZrO_2 и SiO_2 , фазы кварца [3, 6, 7]. Предположительно, наночастицы составляющих оксидов могут формироваться при высоких значениях локальной температуры, возникающих во время прохождения ядер отдачи. Распределение температуры твердого тела в окрестности трека частицы имеет следующий вид [2]:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{Q}{4\pi C_p} \cdot \frac{1}{K_T t} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4K_T t}\right),$$

где T — температура на расстоянии r от оси трека через время t после прохождения частицы, T_0 — начальная температура твердого тела, Q — энергия, высвобождающаяся на единицу

длины трека, C — теплоемкость, ρ — плотность, $K_T = \kappa/C\rho$ — коэффициент температуропроводности, κ — коэффициент теплопроводности.

Чтобы установить, могло ли происходить образование наночастиц составляющих оксидов, было определено распределение температуры в окрестности трека ядра отдачи Th с энергией $E_0 = 78$ кэВ и плотностью энергии разрушения $Q = 3,7$ кэВ/нм [7] в кристаллическом и метамиктном цирконе.

Значение Q соответствует длине трека, на которой наблюдается основное количество структурных нарушений: $l_0 \approx 21$ нм [7]. Полученное распределение значений $T(r, t)$ в окрестности трека ядра отдачи в метамиктном цирконе с учетом теплоемкости [16] и теплопроводности [18] циркона при $T = 298$ К приведены на рис. 7. В кристаллическом цирконе температура немного ниже (рис. 7, затемненные символы).

Обсуждение результатов. Исходя из полученных данных РФА и ЯМР, в структуре исследованных образцов присутствуют дефектная кристаллическая и аморфная фазы циркона при существенно различающемся их соотношении.

Следует отметить зональность обр. 1 при повышенном содержании U, Ca и Fe, пониженном — Zr, Si, Hf, Pb и малой сумме оксидов в темных зонах и отсутствии замещений Ca и Fe в светлых зонах при достаточно высоком содержании U в некоторых из них (табл. 1). Такое строение отражает и условия локального баланса при кристаллизации в геологическом окружении и дальнейшие изменения в постмагматических процессах в гидротермальных условиях структуры, значительно разрушенной вследствие авторадации [6, 10, 17]. Вероятнее всего, темные зоны имеют структуру разной степени аморфности с заметным количеством воды, светлые зоны — дефектную кристаллическую с незначительным количеством H-содержащих групп, микрофазы SiO_2 и ZrO_2 возможны во всех зонах.

Относительное количество кристаллической фазы в исходном обр. 1 по данным РФА можно оценить в 20–25 %, предполагая, что в ходе отжига при $T = 1000$ °С (табл. 2; рис. 1, а) структура метамиктного циркона в основном рекристаллизуется [6, 7]. Приблизительно такое соотношение количества слабокристаллической и аморфной фаз в исходном обр. 1 и

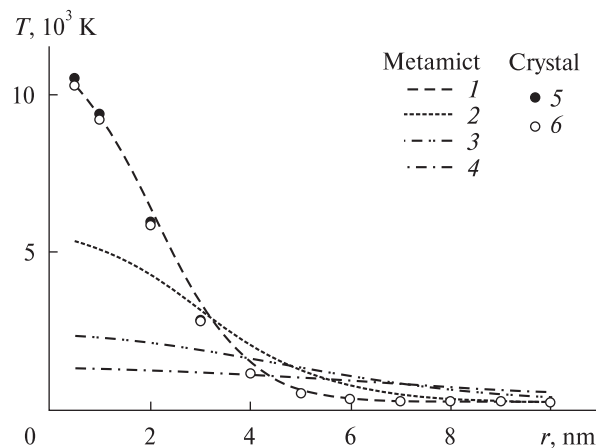


Рис. 7. Распределение температуры $T(r, t)$ в структуре метамиктного циркона в зависимости от расстояния r от оси трека через $t = 1$ (1), 2 (2), 5 (3) и 10 (4) пс после прохождения ядра отдачи Th с $E_0 = 78$ кэВ. Приведено распределение $T(r, t = 1$ пс) в структуре кристаллического циркона после прохождения ядра отдачи Th с $E_0 = 78$ (5) и 20 (6) кэВ

Fig. 7. The temperature distribution $T(r, t)$ in metamic zircon structure as a function of distance r from a path axis of 78 keV Th -recoil in $t = 1$ (1), 2 (2), 5 (3) and 10 (4) ps. The distributions $T(r, t = 1$ ps) in crystalline zircon structure for 78 (5) and 20 (6) keV

по данным ЯМР ^{29}Si (рис. 2, 2). Данные РФА и ЯМР ^{29}Si соответствуют поглощенной дозе α -излучения $D \approx (7 - 8) \cdot 10^{18}$ α -распад/г [7].

Фазовый состав метамиктной фазы исследованных образцов однозначно не определен. По данным РФА и ЯМР, метамиктная фаза в обр. 1 в основном состоит из аморфного циркона. По-видимому, присутствуют и полимеризованные SiO_4 -тетраэдры, на что указывает наличие фазы кварца.

Параметры сигнала ЯМР ^{29}Si (рис. 2) в исходном обр. 1 ($\delta = -90$, $\Delta\nu_{1/2} = 40$ м. д.) характерны для ядер ^{29}Si в аморфной фазе метамиктного циркона, ширина сигнала обусловлена наличием разных структурных конфигураций атомов Si в такой структуре [3, 5, 7–9]. В результате отжига при $T > 600$ °С линия ЯМР ^{29}Si смещается в низкочастотную область (рис. 2), что указывает на конденсацию SiO_4 -тетраэдров с разным количеством других атомов в ближайшем окружении ядер ^{29}Si [7] и трансформацию пространственных конфигураций кремния [12, 13].

Рост интенсивности узкой компоненты и снижение широкой в спектре ЯМР ^{29}Si после отжига при $T = 700$ °С (рис. 4) указывают на начало рекристаллизации циркона. Однако отжиг при $T = 800$ °С не приводит к заметному

изменению интенсивности компонент (рис. 4). По-видимому, изменения в кристаллической фазе циркона при такой температуре в основном способствуют повышению упорядоченности структуры.

После отжига при $T = 700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ параметры широкой компоненты приближаются к таковым для конфигурации Q^3 в аморфном силикагеле (-103 и 17 м. д. соответственно [11]). Одинаковое соотношение значений интенсивности узкой линии и компоненты на -103 м. д. при такой температуре (рис. 2) и повышение интенсивности узкой линии (рис. 4) указывают на возрастание количества атомов Si в конфигурации Q^3 после отжига при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

После отжига при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность широкой линии не меняется (рис. 4), однако интенсивность компоненты на ≈ -103 м. д. заметно снижается и появляется компонента из двух составляющих на ≈ -108 и -112 м. д. (рис. 2, б). Эти сигналы, вероятнее всего, обусловлены микрофазами SiO_2 кварцевого и кристобалитового типов [11], формирующимися в процессе отжига при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$. Это соответствует предположению о том, что низкочастотный сдвиг сигнала ЯМР ^{29}Si указывает на формирование аморфных фаз SiO_2 и ZrO_2 при метамиктизации [3]. Вместе с тем следует заметить, что сигнал ЯМР ^{29}Si на $\delta \approx -100$ м. д. обр. 1 после отжига может быть обусловлен и структурным окружением ядер ^{29}Si в конфигурации Q^3 и, частично, искажением параметров сигнала вследствие кластеризации ионов нескольких координационных полиэдров [8].

Исходя из данных ЯМР ^{29}Si , при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ рекристаллизация циркона завершается, в структуре остается незначительное количество разных типов кристаллических фаз SiO_2 , что соответствует литературным [7] и полученным данным РФА.

По данным РФА, фаза ZrO_2 в исходном обр. 1 не наблюдается. В результате прогрева при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ проявляется фаза $t\text{-ZrO}_2$, количество которой заметно снижается после прогрева при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1, а). Это соответствует данным о повышении степени кристалличности ZrO_2 в интервале $T = 600\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ [7]. Фаза $t\text{-ZrO}_2$ формируется в процессе отжига метамиктного циркона при $T > 600\text{ }^\circ\text{C}$, в метамиктном цирконе возможно наличие аморфного ZrO_2 [6, 7].

Фаза SiO_2 в исходном обр. 1 могла образоваться в ходе кристаллизации либо аморфизации структуры вследствие авторадиации [7], а также в результате последующих изменений разрушенной структуры в гидротермальных условиях [10]. На возможность образования составляющих оксидов вследствие авторадиации указывают полученные значения температуры в окрестности трека ядра отдачи в цирконе (рис. 7). Компьютерное моделирование аморфизации структуры циркона проводится при $T_a = 5\text{ }000\text{ K}$ и $t = 2\text{ ps}$ [4]. Было показано, что радиус зоны наибольших структурных разрушений для ядра отдачи Th с $E_0 = 20\text{ кэВ}$ в кристаллическом цирконе составляет $R_a \sim 2\text{ nm}$ от оси трека $l_0 \approx 6\text{ nm}$ [1]. Из полученных распределений $T(r, t)$ следует, что при прохождении ядра отдачи Th на расстоянии $r \leq 2\text{ nm}$ от оси трека в течение $t \sim 2\text{ ps}$ поддерживается температура $T \geq T_a$, в течение $t \sim 5\text{ ps}$ — температура $T \geq T_{melt}$, где $T_{melt} = 2000\text{--}2500\text{ }^\circ\text{C}$ — температура плавления циркона [16]. На большом расстоянии температура быстро снижается (рис. 7). Учитывая температурные диапазоны структурных изменений в метамиктном цирконе при $T > 800\text{ }^\circ\text{C}$ [7], можно предположить, что формирование и трансформация фаз ZrO_2 и SiO_2 и рекристаллизация структуры циркона могут происходить при прохождении ядра отдачи в граничном слое зоны $r \sim 2\text{ nm}$ в течение $t \sim 5\text{ ps}$. Это соответствует данным компьютерного моделирования о формировании слоя полимеризованного SiO_n и рекристаллизации в основном в граничном слое аморфных областей [7].

По данным ЯМР ^1H , в исходном обр. 1 присутствует заметное количество ОН-групп ($1,2\text{ мас. \% H}_2\text{O}$) в разном структурном окружении (рис. 5). Значительная часть таких групп ($0,35\text{ мас. \% H}_2\text{O}$) остается в структуре и после отжига при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6). Небольшое снижение интенсивности спектра после прогрева при $T = 200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6) можно объяснить наличием в исходном обр. 1 адсорбированных молекул H_2O [3]. Соответствующая малоинтенсивная компонента (на $\delta \approx 5,8\text{ ppm}$) не будет проявляться на фоне широкой линии.

Интенсивность широкой компоненты на δ_1 в спектре ЯМР ^1H растет при повышении степени метамиктности циркона [3]. Эта компонента обусловлена протонами в основном Si-ОН-групп в структурном окружении аморф-

ного циркона [3], относительно слабосвязанными в структуре и разрушающимися в результате прогрева при $T = 500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, 6). По-видимому, в подобном окружении находятся слабосвязанные Si-ОН-группы в гелях SiO_2 , модифицированных Ti и Zr [12] и Zr [13], которые обуславливают компоненты на ≈ 10 и 7,3 м. д. в спектрах ЯМР MAS ^1H этих структур. Менее стабильные ОН-группы, по-видимому, находятся в темных зонах обр. 1 (с наиболее разрушенной структурой) и были захвачены в гидротермальных условиях в процессе диффузии воды в структуру [10, 17].

Узкая компонента на $\delta_2 \approx 2,5$ м. д. в спектре ЯМР MAS ^1H обр. 1 с высокой термической стабильностью (до $T \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, рис. 5) характерна для образцов циркона с разной степенью метамиктности [3]. Эта компонента обусловлена протонами ОН-групп, захваченных на дефектах кристаллической структуры при ее формировании [10, 13]. Расщепление этой линии на две компоненты после прогрева при $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, вероятнее всего, обусловлено локализацией ОН-групп в кристаллической фазе обр. 1 в двух структурных позициях — атомов О и возле вакансий кремния \square_{Si} [14]. Такое распределение ОН-групп характерно для кристаллической структуры, сформировавшейся при рекристаллизации аморфного циркона в гидротермальных условиях в геологической среде [10].

Дегидроксикация обр. 1 начинается при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, происходит в основном в температурном диапазоне рекристаллизации циркона ($T = 600\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$), однако и после этого в структуре остается заметное количество ОН-групп ($\sim 0,36$ мас. %, рис. 6). Снижение интенсивности узкой линии в спектре ЯМР ^1H после прогрева при $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5) больше, чем степень дегидроксикации (0,12 мас. %, рис. 6). Поэтому можно предположить, что при такой температуре, кроме дегидроксикации, происходит и перераспределение части ОН-групп из кристаллической фазы в аморфную. В таких процессах участвуют преимущественно ОН-группы, расположенные возле вакансий \square_{Si} (более прочно связанные [14]), на что указывает заметное снижение интенсивности высокочастотной составляющей узкой компоненты (рис. 5, 5). Это соответствует и данным ЯМР ^{29}Si относительно повышения упорядоченности кристаллической фазы в обр. 1 при $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$.

Исходя из полученных данных, можно предположить наличие в исходном обр. 1 аморфного гидратированного кремнезема $\text{Si}_{1-x}\text{O}_{2-x} \times (\text{OH})_x$. Параметры сигнала ЯМР ^{29}Si после отжига обр. 1 при $T = 700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2) указывают на возрастание количества атомов Si в пространственной конфигурации Q^3 , подобной таковой в аморфном силикагеле $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$. Предполагается, что SiO_4 -тетраэдры в конфигурации Q^3 представляют собой структурные дефекты в тетраэдрическом каркасе: SiO_4 -тетраэдр соединен с тремя тетраэдрами вместо четырех, при наличии терминальных SiOH-групп на поверхности или дефектах структуры [11, 12]. Поскольку ОН-группы, слабосвязанные в аморфном матрикесе, удаляются при $T = 500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, 6), повышение количества атомов Si в конфигурации Q^3 , по-видимому, указывает на частичное перераспределение ОН-групп из кристаллической фазы в аморфную при $T = 700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. После отжига при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ компонента на $\delta \approx -103$ м. д. в спектре ЯМР ^{29}Si исчезает (рис. 2), хотя в структуре еще остаются ОН-группы (рис. 5, 6).

Соответственно, изменение формы спектра MAS ЯМР ^1H в процессе прогрева при $T = 700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ частично может быть обусловлено и некоторым перераспределением ОН-групп, оставшихся в структуре, в том числе внедрением части из них в структуру кристаллических доменов циркона, образующихся при рекристаллизации [19].

Таким образом, механизм метамиктизации исследованных образцов и рекристаллизацию обр. 1 при отжиге можно представить следующим образом. Вследствие относительно низкого содержания U структурные нарушения в обр. 2, обусловленные авторадикацией, в значительной мере рекомбинировали [7]. Соответственно, при поглощенной дозе $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α -распад/г структура обр. 2 кристаллическая (возможно, при наличии структурных дефектов) с незначительным количеством аморфной фазы.

В обр. 1 при поглощенной дозе $D \leq 8 \cdot 10^{18}$ α -распад/г присутствуют кристаллическая (с небольшим количеством ОН-групп, захваченных, предположительно, в структурных позициях атомов О и возле вакансий \square_{Si}) и аморфная фазы циркона с заметным количеством ОН-групп, при небольшом количестве малоупорядоченной фазы кварца и аморфного

кремнезема и, предположительно, ZrO_2 . По-видимому, структура обр. 1, существенно разрушенная вследствие авторадии в зонах с высоким содержанием U, подвергалась дальнейшим изменениям в гидротермальных условиях, в частности замещением атомами Ca и Fe, внедрением OH-групп в аморфную структуру и частичной рекристаллизации. Это обусловило формирование зональной структуры обр. 1 [10, 17]. Структура светлых зон обр. 1, вероятнее всего, дефектная кристаллическая и сформировалась при частичной рекристаллизации метамиктного циркона в гидротермальных условиях [6, 10]. На частичную рекристаллизацию обр. 1 в геологических условиях указывает и заметное количество термически стабильных OH-групп после отжига при 900 °C [10].

В результате отжига при $T \approx 500\text{--}900$ °C структура аморфной фазы обр. 1 существенно меняется. При $T = 500\text{--}600$ °C из структуры удаляется заметное количество слабосвязанных OH-групп. При $T \approx 700\text{--}800$ °C возрастает количество аморфного кремнезема в конфигурации Q^3 , предположительно, вследствие частичного перераспределения OH-групп в структуре. При $T = 900$ °C формируются фазы SiO_2 кварцевого и крестобалитового типов и $t\text{-}ZrO_2$, количество которых существенно снижается при $T = 1000$ °C. Рекристаллизация аморфного циркона начинается при $T = 700$ °C. При $T = 800$ °C повышается упорядоченность дефектной кристаллической фазы. Дальнейшая рекристаллизация циркона происходит при $T = 900\text{--}1000$ °C из метамиктного циркона, ZrO_2 и SiO_2 , содержание которых снижается.

Таким образом, полученные результаты показывают, что рекристаллизация метамиктной фазы циркона в исследованном обр. 1 происходит в температурном интервале $T = 600\text{--}1000$ °C и сопровождается частичной дегидроксилизацией аморфной фазы, снижением ее количества, появлением и исчезновением фазы $t\text{-}ZrO_2$ и кристаллических фаз SiO_2 разного типа. Это соответствует данным об изменениях в структуре метамиктного циркона при прогреве на воздухе. Изменения в форме ИК-спектров начинаются при $T \sim 500$ °C, полностью спектры меняются при $T = 900\text{--}1300$ °C [15, 19]. По данным электронной микроскопии высокого разрешения, при $T = 827$ °C начинается эпитаксиальная рекристаллизация

гранул кристаллического циркона на пространственно-связанных частицах (в аморфном матрице), при $T = 927$ °C кристаллические домены продолжают расти, наноразмерные зерна $t\text{-}ZrO_2$ формируются в еще аморфной области, при $T = 1127$ °C образец состоит из монокристаллов циркона, аморфных доменов и ZrO_2 не остается [7].

Следует отметить, что низкое содержание OH-групп в исследованном обр. 1 (~1 мас. %) не могло существенно влиять на процессы метамиктизации. Вероятнее всего, такое количество OH-групп отражает активность воды в гранитной магме или в постмагматических процессах в гидротермальных условиях. Тем не менее, полученные результаты показывают, что количество OH-групп в метамиктной фазе циркона из гранитов УЩ взаимосвязано с изменениями в структуре и наряду с содержанием Ca и Fe может быть отнесено к одному из основных показателей таких изменений.

Выводы. 1. Показано, что в структуре метамиктного циркона (поглощенная доза $D \approx 8 \cdot 10^{18}$ α-распад/г) присутствуют кристаллическая (с небольшим количеством захваченных OH-групп) и аморфная фазы, последняя содержит, кроме циркона, небольшое количество сильно дефектной фазы кварца и аморфного гидратированного кремнезема ($Si_{1-x}O_{2-x} \times (OH)_x$) и, предположительно, аморфного ZrO_2 , который трансформируется при отжиге в $t\text{-}ZrO_2$. Структура циркона с низким содержанием U (доза $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α-распад/г) в основном кристаллическая, при небольшом количестве аморфной фазы циркона.

2. Установлено, что в структуре метамиктного циркона присутствует заметное количество OH-групп (1,2 мас. % H_2O). Это в основном Si-OH-группы в гидратированном аморфном кремнеземе, небольшая часть — захваченные на дефектах в кристаллической структуре. Содержание OH-групп в кристаллическом цирконе низкое (0,1 мас. % H_2O). Предполагается, что количество OH-групп в метамиктной фазе циркона отражает активность воды в магматической и постмагматической истории минерала.

3. Вычисленные распределения локальной температуры в метамиктном и кристаллическом цирконе, обусловленные радиоактивным распадом U, показали, что на расстоянии до 2 нм от оси трека ядра отдачи температура превышает температуру плавления циркона в

течение $t \sim 5$ пс. Вследствие быстрого спада температуры (по сравнению с остальной структурой) в граничном слое этой зоны могут образовываться фазы SiO_2 и ZrO_2 . Эти результаты согласуются с экспериментально обнаруженными различными формами оксидов кремния в метамиктном цирконе.

4. Установлено, что структура метамиктного циркона рекристаллизуется на $\approx 90\%$ в температурном интервале $T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 3 ч и сопровождается частичной дегидроксилизацией аморфной фазы, уменьшением ее количества, появлением и исчезновением фазы $t\text{-ZrO}_2$ и, предположительно, частичным перераспределением ОН-групп в структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гречанівський О.Є. Комп'ютерне моделювання каскадів зміщених атомів в структурі циркону // Геохімія та рудоутворення. — 2009. — № 27. — С. 71—73.
2. Липова И.М. Природа метамиктных цирконов. — М.: Атомиздат, 1972. — 158 с.
3. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Гречановский А.Е. и др. Физические модели, методы исследования и свойства метамиктных цирконов // Мінерал. журн. — 2009. — 31, № 2. — С. 20—38.
4. Ashbrook S.E., Farnan I. Solid-state ^{17}O nuclear magnetic resonance spectroscopy without isotopic enrichment: direct detection of bridging oxygen in radiation damaged zircon // Solid State Nucl. Magn. Reson. — 2004. — 26, No 2. — P. 105—112.
5. Balan E., Mauri F., Pickard C.J. et al. The aperiodic states of zircon: an ab initio molecular dynamics study // Amer. Miner. — 2003. — 88, No 11—12. — P. 1769—1777.
6. Ellsworth S., Navrotsky A., Ewing R.C. Energetics of radiation damage in natural zircon (ZrSiO_4) // Phys. and Chem. Minerals. — 1994. — 21, No 2. — P. 140—149.
7. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L.-M. et al. Radiation Effects in Zircon // Rev. Miner. Geochem. — 2003. — 53, No 1. — P. 387—425.
8. Farnan I. ^{29}Si NMR characterisation of the crystalline-amorphous transition in ZrSiO_4 // Phase Transitions. — 1999. — 69, Is. 1. — P. 47—60.
9. Farnan I., Balan E., Pickard C.J., Mauri F. The effect of radiation damage on local structure in the crystalline fraction of ZrSiO_4 : Investigating the ^{29}Si NMR response to pressure in zircon and reidite // Amer. Miner. — 2003. — 88, No 11—12. — P. 1663—1667.
10. Geisler T., Pidgeon R.T., Kurtz R. et al. Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon // Ibid. — 2003. — 88, No 10. — P. 1496—1513.
11. Graetch H., Gies H., Topalovic J. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals // Phys. and Chem. Minerals. — 1997. — 24, No 2. — P. 131—138.
12. Gunawidjaja P.N., Holland M.A., Mountjoy G. et al. The effects of different heat treatment and atmospheres on the NMR signal and structure of $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2$ sol-gel materials // Solid State Nucl. Magn. Reson. — 2003. — 23. — P. 88—106.
13. Lapina O.B., Khabibulin D.F., Terskikh V.V. Multi-nuclear NMR study of silica fiberglass modified with zirconia // Ibid. — 2011. — 39, No 3—4. — P. 47—57.
14. Nasdala L., Beran A., Libowitzky E., Wolf D. The Incorporation of Hydroxyl Groups and Molecular Water in Natural Zircon (ZrSiO_4) // AJS. — 2001. — 301, No 10. — P. 831—857.
15. Nasdala L., Zhang M., Kempe U. et al. Spectroscopic methods applied to zircon // Rev. Miner. Geochem. — 2003. — 53, No 1. — P. 427—467.
16. O'Neill H.St.C. Free energy of formation of zircon and hafnon // Amer. Miner. — 2006. — 91, No 7. — P. 1134—1141.
17. Perez-Sob C., Villaseca C., del Tanago J. G., Nasdala L. The composition of zircon in the peraluminous Hercynian granites of the Spanish central system batholith // Can. Miner. — 2007. — 45. — P. 509—527.
18. Shi Y., Huang X., Yan D. Mechanical Properties and Toughening Behavior of Particulate-Reinforced Zircon Matrix Composites // J. Mater. Sci. Lett. — 1999. — 18, No 3. — P. 213—217.
19. Zhang M., Salje E.K.H., Ewing R.C. OH species, U ions, and CO/CO_2 in thermally annealed metamict zircon (ZrSiO_4) // Amer. Miner. — 2010. — 95, No 11—12. — P. 1717—1724.

Поступила 04.07.2012

О.А. Калініченко, О.Б. Брик,
Л.М. Степанюк, А.М. Калініченко

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ МЕТАМИКТНОГО ЦИРКОНУ ЗА ДАНИМИ РФА І ЯМР

З використанням методів рентгенофазового аналізу і ядерного магнітного резонансу досліджено форми входження протонів та кремнію і особливості структури метамиктного (з високим вмістом U) та кристалічного циркону із гранітів Українського щита. Показано, що в структурі метамиктного зразка (поглинута доза $D \approx 8 \cdot 10^{18}$ α -розпад/г, III стадія метаміктизації) присутні кристалічна і аморфна фази циркону, остання містить, окрім того, невелику кількість дефектної фази кварцу, аморфного гідратованого кремнезему ($\text{Si}_{1-x}\text{O}_{2-x}(\text{OH})_x$) і, за припущенням, аморфного ZrO_2 , який внаслідок відпалу трансформується в $t\text{-ZrO}_2$. Структура циркону з низьким вмістом U (поглинута доза $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α -розпад/г, I стадія метаміктизації) здебільшого кристалічна, за невеликої кількості аморфної фази циркону. У метамиктному цирконі присутні ОН-групи (1,2 мас. % H_2O), переважно Si-ОН-групи в гідратованому аморфному кремнеземі. В цирконі I стадії метаміктизації таких груп на порядок менше (0,1 мас. % H_2O). Припускається, що кількість ОН-груп в метамиктній фазі циркону відображає активність

води в магматичній і постмагматичній історії мінералу. Показано, що в метаміктному і кристалічному цирконі в граничному шарі зони на відстані до 2 нм від осі трека ядра віддачі можуть формуватися фази SiO_2 і ZrO_2 внаслідок швидшого зниження температури, ніж у решті структури. Встановлено, що структура метаміктного циркону рекристалізується на $\approx 90\%$ у температурному інтервалі $T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$ протягом 3 год і супроводжується частковим перерозподілом ОН-груп в структурі, частковою дегідроксилацією аморфної фази, зниженням її кількості, формуванням і зникненням фази $t\text{-ZrO}_2$.

*E.A. Kalinichenko, A.B. Brik,
L.M. Stepanyuk, A.M. Kalinichenko*

STRUCTURE PECULIARITIES
OF METAMICT ZIRCON BY X-RAY
DIFFRACTION AND NMR DATA

Proton and silica incorporation forms and structure features of metamict (with high U content) and crystalline zircons from the granites of the Ukrainian Shield were investigated by X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance methods. It is shown that the structure of the metamict sample (the dose $D \approx 8 \cdot 10^{18}$ α -decay/g, the third

metamictization stage) includes crystalline and amorphous zircon phases. The latter, in addition, contains small amounts of low-ordered quartz phase, amorphous hydrated silica ($\text{Si}_{1-x}\text{O}_{2-x}(\text{OH})_x$) and, supposedly, amorphous ZrO_2 transforming into $t\text{-ZrO}_2$ at annealing. The zircon structure with low U content (the absorbed dose $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α -decay/g, the first metamictization stage) is mainly crystalline, with low amount of amorphous zircon phase. The metamict zircon contains the noticeable amount of OH-groups (1.2 mas. % H_2O), mainly, Si-OH-groups in amorphous hydrated silica. The amount of hydroxyl groups in zircon of the first metamictization stage is by an order lower (0.1 mas. % H_2O). It is supposed, that the amount of OH-groups in metamict zircon phase is demonstrated water activity in the magmatic and postmagmatic history of the mineral. It is shown that the phases of SiO_2 and ZrO_2 can be formed in metamict and crystalline zircon in the boundary layer at the distance of 2 nm from a track axis of a Th -recoil due to the fast temperature decrease relative to the rest of the structure. It is established that the structure of metamict zircon is recrystallized by $\approx 90\%$ in the temperature range of $T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$ during 3 h and is accompanied by partial redistribution of OH-groups in the structure, partial dehydroxylation and decrease of amount of the amorphous phase, by formation and disappearance of the $t\text{-ZrO}_2$ phase.