

МОДЕЛЬ АМОРФІЗАЦІЇ СТРУКТУРИ ЦИРКОНУ ЗА ДАНИМИ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Пошкодження структури циркону під дією автоопромінювання розглянуто з використанням методів комп'ютерного моделювання. Методом молекулярної динаміки показано, що для опису пошкодження структури циркону найкоректнішою є модель «прямої аморфізації». З використанням методу Монте-Карло розроблено модель аморфізації структури циркону. У межах цієї моделі розглянуто залежність розміру кристалітів у цирконі від ступеня аморфізації. Результати показують різке зменшення розміру кристаліту в інтервалі $f_a = 0,5 \div 0,6$. Це пов'язане з перколяційним переходом, під час якого аморфні ділянки вже починають перекриватися між собою. За допомогою вказаної моделі за даними рентгенівського аналізу розраховано ступінь аморфізації деяких зразків циркону Яструбецького цирконій-рідкісноземельного рудопрояву. Згідно з результатами дослідження, збільшення об'єму елементарної комірки та аморфізація структури циркону переважно пов'язані з радіаційним автовипромінюванням.

Ключові слова: радіаційна мінералогія, наномінералогія, метод молекулярної динаміки, ізоморфізм, комп'ютерне моделювання структури, дефекти Френкеля, циркон.

Вступ. Відомо, що акцесорний циркон широко використовують для датування геологічних об'єктів. Циркон характеризується відсутністю спорідненості до «звичайного» свинцю, що забезпечує радіогенну природу останнього у цьому мінералі. Разом з тим структура циркону має більшу спорідненість до урану, ніж до торію, внаслідок того що іонний радіус урану приблизно дорівнює іонному радіусу цирконію. Відповідно, для циркону, який є концентратором рідкісноземельних елементів та урану, характерне велике відношення $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$. [7].

Структура циркону може бути використана як одна з перспективних матриць для утилізації довгоіснуючих високоактивних відходів (ВВВ) [8]. На сьогодні як матрицю для відпрацьованого палива застосовують ортофосфатне або боросилікатне скло. Однак боросилікатне скло кородує за взаємодії з водою або з вологим повітрям. Тому ведеться пошук матриць з прийнятнішими експлуатаційними характеристиками. Встановлено, що для утилізації ВВВ найліпше використовувати кристалічну кераміку. На цей час розроблено багато керамічних матеріалів для утилізації ВВВ, зокрема плутонію. Серед таких матриць розглядають і циркон.

Відомо, що структура циркону переходить з кристалічного стану в аморфний (метаміктний) під дією автора-

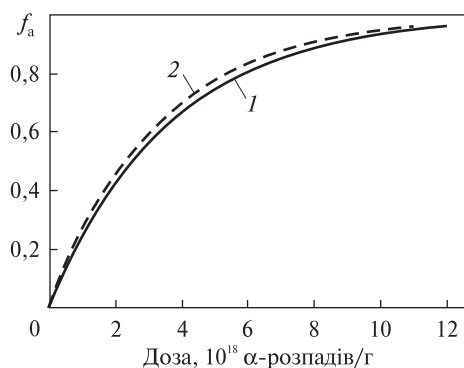


Рис. 1. Залежність ступеня аморфізації в цирконі від дози авторадіації: 1 — експериментальні дані [12]; 2 — розрахункові

Fig. 1. Amorphization degree of zircon versus self-radiation dose: 1 — experimental data [12]; 2 — calculated data

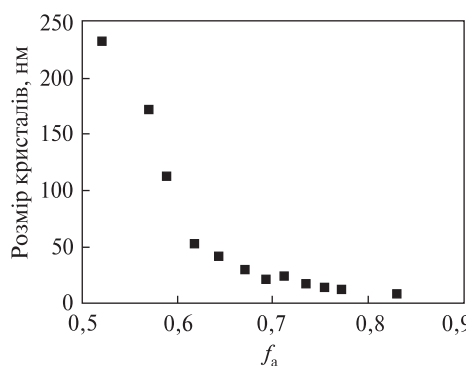


Рис. 2. Залежність розміру кристалітів у цирконі від ступеня аморфізації

Fig. 2. Dependence of crystallite size from amorphization degree of zircon

діації внаслідок α -розпаду урану або торію. Незважаючи на це, матриця на основі циркону може утримувати ВАВ протягом тривалішого часу (500—2000 років у разі загрузки 10 % ^{239}Pu), ніж ортофосфатне або боросилікатне скло (приблизно 50—100 років зберігання). Ця матриця дає змогу іммобілізувати ряд актиноідів (^{235}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{243}Am), має природний аналог, а також містить атоми цирконію, які є серед основних елементів оболонки твелу [8, 9].

Явище метаміктизації циркону призводить до зміни його фізичних та хімічних властивостей, втрати його фізичної та хімічної стабільності [1, 16]. За низькотемпературного прогрівання метаміктних цирконів їх зерна стають частково метаміктними і втрачають радіогенний свинець, що, в свою чергу, може спотворити результати датування. При цьому дискордантність результатів датування (розбіжність значень віку, обчислених за різними свинець-урановими ізотопними співвідношеннями), що виникає, залежить від ступеня метаміктності циркону [7]. Тому вивчення ступеня метаміктності важливе для вибору кристалів циркону з метою геохронологічних досліджень.

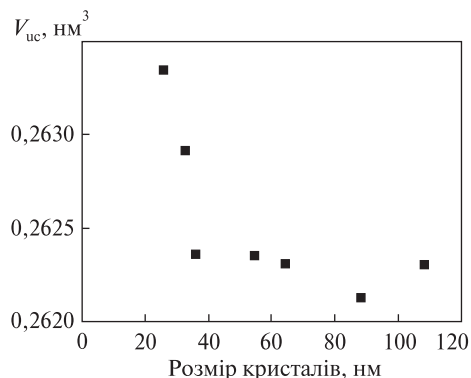
На цей час проведено багато досліджень радіаційних ефектів у цирконі методом рентгенофазового аналізу, наприклад, вивчення радіаційного пошкодження в цирконі віком 570 млн років [11], а також авторадіаційних ефектів у цирконі, допованого Pu-238 з витримкою 6,5 років [15]. Ці дані певною мірою є суперечливими. Тому для вивчення пошкодження мінералів під дією α -розпаду крім експериментальних досліджень проводять також комп'ютерні модельні експерименти.

Мета роботи — дослідження накопичення пошкодження у цирконі залежно від дози автоопроміювання.

Методи досліджень. Відомо, що радіаційне пошкодження, яке виникає в мінералах, призводить до одночасного накопичення точкових дефектів і аморфних ділянок, в яких відсутній дальній порядок. Зазначені ділянки, як правило, перекриваються між собою. Передбачається, що процеси локальної аморфізації відбуваються внаслідок спонтанного руйнування локальної структури кристала і далекого порядку. Це спричинюється за високої локальної концентрації дефектів в умовах, коли вільна енергія ділянки з високою дефектністю

Рис. 3. Залежність об'єму елементарної комірки від розміру кристалітів у деяких цирконах Яструбецького цирконій-рідкісноземельного рудопояву (св. 23с)

Fig. 3. Dependence of unit cell volume from crystallite size in some zircon of Yastrubetsko-ho Zr-REE ore manifestation (23c hole)



дорівнює вільній енергії аморфного стану [13]. Висока локальна концентрація дефектів, з якою пов'язана аморфізація, може бути досягнута як у каскаді зміщень, що виникають під час руху ядра віддачі, так і за перекривання декількох каскадів зміщень.

Відповідно до моделі «прямої аморфізації», будь-яке ядро віддачі зумовлює виникнення аморфної ділянки [14]. Розроблені моделі «одинарного перекриття» та «подвійного перекриття», які ґрунтуються на припущенні, що для досягнення аморфізації необхідна деяка концентрація локальних дефектів, що відповідає перекриванню відповідно двох і трьох каскадів зміщень.

Згідно з експериментальними даними, отриманими за останні 20 років, найкоректнішою моделлю для опису пошкодження структури циркону є модель «прямої аморфізації» [12].

Методом молекулярної динаміки ми вивчили перекривання трьох каскадів зміщень, які формуються після проходження в центральній ділянці фрагмента структури трьох атомів торію. Встановлено, що кількість дефектів, які утворюються в структурі циркону, збільшується практично лінійно з накопиченням кількості каскадів зміщених атомів. У цілому, в цирконі кожне ядро віддачі спричиняє виникнення аморфної ділянки. Отже, наші дослідження також показали, що найбільш правильною моделлю для опису ушкодження структури циркону є модель «прямої аморфізації» [2].

Для вивчення пошкодження в структурі циркону треба розглянути накопичення великої кількості каскадів зміщених атомів. За останніми експериментальними даними, кожен α -розпад викликає появу аморфної ділянки, що містить близько 5000 зміщених атомів. Розмір такої області близько 4,6 нм [10].

Для моделювання накопичення пошкодження в цирконі залежно від дози автоопроміювання розглянутий фрагмент структури циркону $100 \times 100 \times 100 \text{ нм}^3$. У межах моделі допускають, що після кожного α -розпаду формується «сфера пошкодження» з радіусом 2,3 нм, усередині якої утворюється аморфна ділянка. Передбачається, що просторовий розподіл таких сфер підпорядковується статистичним законам. Методом Монте-Карло розраховано частину фрагмента циркону, що перебуває в аморфному стані.

Результати та їх обговорення. Порівняння експериментальних [12] і розрахункових даних показало, що в усьому інтервалі доз опромінення ступінь аморфізації відтворюється з високою точністю (рис. 1). У межах моделі розглянуто залежність розміру кристалітів у цирконі від ступеня аморфізації (рис. 2). Ці результати узгоджуються з експериментальними даними [5] і свідчать, що в інтервалі $f_a = 0,5 \div 0,6$ розмір кристаліту різко зменшується. Зазначене пов'язане

з так званим перколяційним переходом, за якого аморфні ділянки вже починають перекриватися між собою.

Раніше методом рентгенівського аналізу (метод порошку) досліджено кристали циркону з Яструбецького цирконій-рідкісноземельного рудопрояву [3]. Рентгенівський дифракційний аналіз порошкових зразків циркону проведено на дифрактометрі ДРОН-2 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання), швидкість сканування 0,25 град/хв. Діапазон сканування зразків з низькою кристалічністю, що перебувають у напівметаміктному стані, 26—68° 2 θ , а зразків з високим ступенем кристалічності — 80—140° 2 θ .

Розмір області когерентного розсіювання (ОКР) та кристалічності цирконів, а також їх мікрODEформацій визначено методом апроксимацій дифракційного профілю досліджуваного зразка. Були одержані профілі дифракційних ліній від досліджуваного зразка (B) і еталона (b) та розраховані їх півширини. Як еталон взятий германій.

Дійсну ширину (півширину) β дифракційної лінії визначали за функцією проміжного розподілення Гауса—Коші [6], в якому фізичне розширення (β) пов'язане з півшириною дифракційної лінії еталона і досліджуваного зразка залежністю

$$\beta = 0,5 \{ (B - b) + \sqrt{B(B - b)} \}.$$

Розмір ОКР визначали за формулою Селякова — Шерера [6]:

$$L = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta},$$

де λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм; θ — кут Брегга; β — фізичне розширення дифракційного максимуму.

Результати цих досліджень показали, що найбільш аморфні циркони мають розмір кристаліту $L \approx 25$ нм, а збільшення об'єму елементарної комірки дорівнює $\Delta V_{\text{uc}}/V_{\text{uc}} = 1—1,5$ % (рис. 3).

Враховуючи, що вміст рідкісних земель (переважно Y) становить 1—1,5 % [4], величина $\Delta V_{\text{uc}}/V_{\text{uc}}$ унаслідок їх входження у циркон може сягати 0,15 %. Разом з тим вміст U в деяких зразках дорівнює 800—900 ppm [4]. Відповідна доза опромінення $D = 6,1 \cdot 10^{18}$ α -розп/г, а ступінь аморфізації $f_a = 0,8$ (див. рис. 1). Водночас розмір кристаліту $L \approx 25$ нм відповідає ступеню аморфізації $f_a = 0,7$ (див. рис. 2). Це підтверджує коректність розробленої нами моделі, а також вказує на те, що переважно збільшення об'єму елементарної комірки пов'язане з радіаційним автоопроміненням.

Висновки. Методами комп'ютерного моделювання вивчено накопичення пошкодження в цирконі залежно від дози автоопромінення. Розглянуто моделі аморфізації структури циркону. За результатами моделювання найкоректнішою моделлю для опису пошкодження структури циркону є модель «прямої аморфізації». Ці результати узгоджуються з експериментальними даними.

Для моделювання накопичення пошкодження в цирконі залежно від дози автовипромінювання розглянуто фрагмент циркону 100 × 100 × 100 нм³. Методом Монте-Карло розраховано частину фрагмента циркону, що перебуває в аморфному стані. Порівняння експериментальних даних з розрахунковими даними показало, що в усьому інтервалі доз опромінення ступінь аморфізації відтворюється з високою точністю.

У межах зазначеної моделі розглянуто залежність розміру кристалітів у цирконі від ступеня аморфізації. Встановлено, що в інтервалі $f_a = 0,5 \div 0,6$ роз-

мір кристаліту різко зменшується внаслідок перколяційного переходу, за якого аморфні ділянки починають перекриватися.

Робота виконана у рамках проекту науково-дослідних робіт молодих учених НАН України (наукова робота «Дослідження радіаційно-стимульованих процесів у цирконі в зв'язку з вирішенням проблем геохронології та пошуком рідкісноземельних елементів»).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гречанівський О.С. Радіаційна стійкість природних та штучних мінеральних матриць для довготривалої та екологічно-безпечної утилізації високоактивних радіоактивних відходів. — К.: Логос, 2012. — 128 с.
2. Гречановский А.Е., Брик А.Б., Урусов В.С. та ін. Радиационная устойчивость циркона по данным компьютерного моделирования // *Мінерал. журн.* — 2014. — Т. 36, № 1. — С. 3—11.
3. Лупашко Т., Льченко К., Гречановська О. та ін. Кристалохімічні особливості циркону з сієнітів розшарованих інтрузій Азовського і Яструбецького Zr, REE та Y родовищ // *Мінерал. зб.* — 2012. — Т. 62, № 2. — С. 158—172.
4. Нечаев С.В., Кривдик С.Г., Крочук В.М. та ін. Циркон из сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) — индикатор условий их кристаллизации // *Мінерал. журн.* — 1986. — Т. 8, № 2. — С. 45—56.
5. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Гречановский А.Е. та ін. Физические модели, методы исследования и свойства метамиктных цирконов // *Мінерал. журн.* — 2009. — Т. 31, № 2. — С. 20—38.
6. Русаков А.А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977. — 480 с.
7. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Архей. — Киев: Наук. думка, 2005. — 244 с.
8. Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Zircon: A host phase for the disposal of weapons plutonium // *J. Mater. Res.* — 1995. — Vol. 10. — P. 243—246.
9. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste // *Progr. Nucl. Energy.* — 1995. — Vol. 29, N 2. — P. 63—127.
10. Farnan I., Cho H., Weber W.J. Quantification of actinide α -radiation damage in minerals and ceramics // *Nature.* — 2007. — Vol. 445. — P. 190—193.
11. Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C. et al. Alpha-decay event damage in zircon // *Amer. Mineral.* — 1991. — Vol. 76. — P. 1510—1532
12. Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C. Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2000. — Vol. 12. — P. 2401—2412.
13. Swanson M.L., Parsons J.R., Hoelke C.W. Damaged regions in neutron-irradiated and ion-bombarded Ge and Si // *Rad. Eff.* — 1971. — Vol. 9, N 3. — P. 249—256.
14. Webb R.P., Carter G. The Effects of Annealing Upon the Accumulation of Amorphousness in a Composite Model of Disorder Production // *Rad. Eff.* — 1981. — Vol. 59, N 1/2. — P. 69—76.
15. Weber W.J. Radiation-induced defects and amorphization in zircon // *J. Mater. Res.* — 1990. — Vol. 5, N 11. — P. 2687—2697.
16. Weber W.J., Ewing R.C., Wang L.-M. The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon // *J. Mater. Res.* — 1994. — Vol. 9, N 3. — P. 688—698.

Надійшла 29.05.2014

А.Е. Гречановский, А.Б. Брик, Е.Е. Гречановская

МОДЕЛЬ АМОРФИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Повреждение структуры циркона под действием автооблучения рассмотрено с использованием методов компьютерного моделирования. Методом молекулярной динамики показано, что для описания повреждения структуры циркона наиболее корректной является модель «прямой аморфизации». С использованием метода Монте-Карло разработана модель аморфизации структуры циркона. В рамках этой модели рассмотрена зависимость размера кристаллитов в цирконе от степени аморфизации. Результаты показывают резкое

уменьшение размера кристаллитов в интервале $f_a = 0,5 \div 0,6$. Это связано с перколяционным переходом, при котором аморфные области уже начинают перекрываться между собой. С помощью этой модели по данным рентгеновского анализа рассчитана степень аморфизации некоторых образцов циркона Ястребецкого цирконий-редкоземельного рудопроявления. Согласно результатам исследования, увеличение объема элементарной ячейки и аморфизация структуры циркона в основном связаны с автооблучением.

Ключевые слова: радиационная минералогия, наноминералогия, метод молекулярной динамики, изоморфизм, компьютерное моделирование структуры, дефекты Френкеля, циркон.

A.E. Grechanovsky, A.B. Brik, E.E. Grechanovskaya

AMORPHIZATION MODEL OF ZIRCON STRUCTURE FROM THE COMPUTER SIMULATION DATA

It is known that accessory zircon is widely used for dating of geological objects. Zircon is characterized by the absence of relationship to «ordinary» lead which provides radiogenic nature of lead in this mineral. Other application of zircon can be the use of its structure as one of perspective matrices for utilization of long-lived high-level wastes.

By this time many researches are conducted on the radiation effects in zircon by the XRD method. These data are contradictory in some way. Therefore for the study of radiation damage of minerals in addition to experimental researches the computer model experiments are also performed. The purpose of this work is research of accumulation of damage in zircon with increasing the self-radiation dose.

Models of zircon amorphization have been considered. Experimental data, obtained for the last two decades show that the most correct model for description of zircon structure damage is a «direct impact model».

Close overlap of three atomic displacement cascades, which are formed after passing in the central area of a fragment of structure of three thorium atoms, was studied using the molecular dynamics simulation method. The investigation results show that the number of defects, which appear in the structure of zircon, increases almost linearly with the number of such cascades. These results also indicate that the most correct model of zircon amorphization is the direct impact model of amorphization.

To study the damage in the structure of zircon it is necessary to consider the accumulation of plenty of displaced atoms cascades. From last experimental data, every alpha decay causes the appearance of amorphous area which contains about 5000 displaced atoms. The size of such area is about 4.6 nm.

A fragment of zircon of $100 \times 100 \times 100 \text{ nm}^3$ was used for the simulation of damage accumulation in zircon depending on the self-radiation dose. The amorphous part of zircon fragment was calculated using the Monte Carlo method. Obtained results show good agreement with experimental data in all dose intervals of irradiation.

Dependence of crystallite size on amorphous fraction of zircon (f_a) also has been calculated within the framework of this model. Obtained results show sharp diminishing of crystallite size in the interval of $f_a = 0.5 - 0.6$. It is related to the so-called percolation transition at which amorphous areas already start to overlap.

Amorphous part of some samples of zircon from Yastrubetskyi Zr-REE ore manifestation has been calculated using XRD data. The obtained values of amorphous part of zircon were consistent with the expected dose of irradiation. It confirms correctness of our model, and also specifies on that the increase of unit cell and amorphization of zircon structure are mainly related to irradiation.

Keywords: radiation mineralogy, nanomineralogy, method of molecular dynamics, isomorphism, computer simulation of structure, Frenkel defects, zircon