https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.04.058
УДК 549.514.81 : 544.228 : 004.94

А.Е. Гречановский [1], А.Б. Брик [1], Н.Н. Еремин [2], В.В. Радчук [3], А.М. Калиниченко [1], Л.И. Кануникова [1]

[1] Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: grechanovsky@gmail.com

[2] Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"
119992, ГСП-1, г. Москва, РФ, Ленинские горы, 1
E-mail: neremin@geol.msu.ru

[3] Институт телекоммуникаций и глобального информационного пространства НАН Украины
03186, г. Киев, Украина, Чоколовский б-р, 13
E-mail: valentyn.radchuk@gmail.com

АВТОРАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ И SiO_4-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

С помощью метода молекулярной динамики изучено формирование поврежденной области в сверхячейке циркона размером 15 × 15 × 17 элементарных ячеек при накоплении α-распадов. Выполнено моделирование перекрывания более 120 каскадов смещений, которые возникают при движении ядер отдачи (аналогов атомов Th) с энергией 7,5 кэВ. Результаты показывают, что в цирконе по всему объему присутствуют области с индексами полимеризации Q^1 и Q^2. Области с индексами полимеризации Q^3 появляются в виде отдельных островков. Также присутствует незначительное количество фазы кремнезема (аморфного SiO_2). Полученные результаты согласуются с данными ЯМР для образцов циркона из Ястребецкого рудопроявления Украинского щита и указывают, что наиболее корректная модель описания повреждения структуры циркона — модель "прямой аморфизации".

Ключевые слова: радиационная минералогия, метод молекулярной динамики, ядерный магнитный резонанс, компьютерное моделирование структуры, циркон.

Введение. Циркон $ZrSiO_4$ — акцессорный минерал магматических, метаморфических и осадочных пород. Многие исследователи рассматривают циркон как перспективную матрицу для утилизации ядерного топлива и оружейного плутония. Изоморфное замещение атомов Zr радиоактивными элементами (в основном, U и Th) и их α-распад обуславливают разрушение кристаллической структуры и переход циркона в метамиктное состояние. Обычно циркон содержит 5—4000 ppm U и 2—2000 ppm Th и широко используется в U-Th-Pb датировании геологических объектов [4, 10, 14].

Природу метамиктности циркона изучают с помощью комплекса физико-химических методов длительное время. В зависимости от накопленной дозы α-облучения D выделяют три стадии разрушения структуры циркона [10]. В слабометамиктном цирконе ($D < 3 \cdot 10^{18}$ α-расп./г, I стадия) преобладают точечные дефекты. При средней метамиктности ($D = (3—8) \cdot 10^{18}$ α-расп./г, II стадия) структура состоит из кристаллических областей с точечными дефектами и аморфизованных областей. В

© А.Е. ГРЕЧАНОВСКИЙ, А.Б. БРИК, Н.Н. ЕРЕМИН, В.В. РАДЧУК, А.М. КАЛИНИЧЕНКО, Л.И. КАНУНИКОВА, 2017

метамиктном цирконе ($D > 8 \cdot 10^{18}$ α-расп./г, III стадия) дальний порядок отсутствует, структура пористая. Возможно также формирование областей аморфных фаз SiO_2 и ZrO_2 [8].

Исследования метамиктных цирконов с применением метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) установили 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 некоторых цирконов, и отсутствие их в других [6, 11, 12]. Несмотря на большой объем исследований, представления о механизмах радиационного повреждения структуры циркона остаются дискуссионными.

Для получения дополнительных данных, касающихся процессов радиационного повреждения структуры циркона, используют методы компьютерного моделирования. Один из наиболее мощных вычислительных методов — компьютерная молекулярная динамика (МД) [7]. Этот метод дает возможность получить информацию о процессах, происходящих в атомно-молекулярных масштабах и на временах порядка нескольких десятков пикосекунд. Хотя МД расчеты вспомогательные по отношению к обычным экспериментам, они обеспечивают надежную связь между теорией и экспериментом. На протяжении последних десятилетий этот метод активно использовали для изучения ряда минералов и технических материалов, перспективных для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов и "оружейного плутония" [13].

Цель данной работы — определить особенности локальной структуры частично метамиктных цирконов с помощью методов МД моделирования и ЯМР.

Экспериментальная часть. Для получения информации о локальной структуре циркона с помощью метода ядерного магнитного резонанса высокого разрешения (*MAS* ЯМР) на ядре ^{29}Si были зафиксированы спектры образцов циркона разной степени метамиктности Ястребецкого рудопроявления Украинского щита. Были исследованы цирконы: образцы 1 и 2, которые относятся к среднеметамиктным цирконам (II стадия), и обр. 3, содержание U в котором меньше (I стадия)). Возраст цирконов составляет 1,6 млрд лет [5]. Полученные спектры приведены на рис. 1.

Поврежденная структура циркона состоит, в том числе из разных полимеризованных областей, в которых тетраэдры [SiO_4] по-разному связаны между собой [11, 12]. Области, в которых число мостиковых атомов кислорода на один тетраэдр составляет n, обозначается конфигурацией Q^n. Относительное содержание конфигурации Q^n ($I(Q^n)$) определяется соотношением числа атомов Si, имеющих n мостиковых атомов кислорода, к общему количеству атомов кремния.

Спектры ЯМР регистрировали на импульсном спектрометре с Фурье преобразованием *AVANCE*-400 (*Bruker*). Частота вращения образцов 5 кГц. Химические сдвиги δ измерены в миллионных долях (ppm) относительно тетраметилсилана. Разделение спектров выполнено с использованием модуля *SOLA* программного обеспечения *TopSpin*. Спектры аппроксимированы согласно методу наименьших квадратов с использованием кривых Лоренца и Гаусса с вкладом первой 70—100 % и второй 30—0 % соответственно. Полученные линии сгруппированы по конфигурациям Q^0, Q^{1-2}, Q^3 и Q^4. Результаты приведены в табл. 1 (химический сдвиг δ (ppm), ширина $\Delta\nu_{1/2}$ (ppm), интенсивность I (%)). В том случае, если к индексу полимеризации относятся несколько полос, в табл. 1 указаны параметры δ, $\Delta\nu_{1/2}$ и общая их интенсивность I.

Спектры *MAS* ЯМР ^{29}Si представлены одной узкой компонентой (рис. 1, табл. 1) с конфигурацией Q^0, а также несколькими компонентами ("линиями") с конфигурациями Q^{1-2}, Q^3, Q^4. Следует отметить, что в образцах циркона Ястребецкого рудопроявления фаза аморфного SiO_2 практически отсутствует. В таких образцах происходит в основном Q^{1-2} и Q^3 полимеризация атомов кремния (для обр. 3 характерна только полимеризация Q^{1-2}). Этот вывод согласуется с работами [11, 12]. Результаты *MAS* ЯМР хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа [2]. Также в табл. 1 приведена средняя степень полимеризации, рассчитанная по содержанию конфигураций $I(Q^n)$.

Для получения дополнительной экспериментальной информации были выполнены аналитические микрозондовые исследования двух образцов (1 и 3) на рентгеновском микроанализаторе *JXA*-733, с помощью спектрометров с волновой дисперсией (*WDS*). Условия и аналитические характеристики измерений следующие: напряжение ускорения электронов 15 кВ;

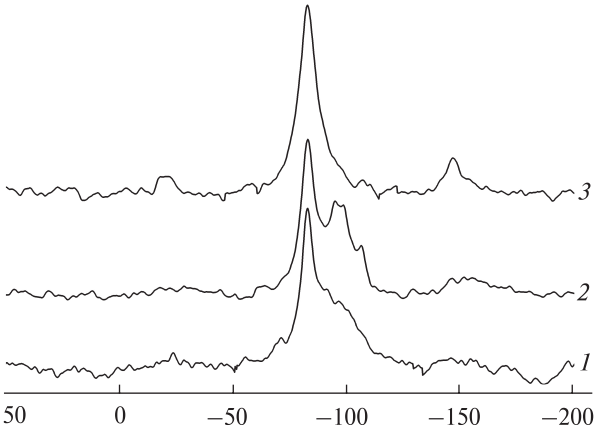

Рис. 1. Спектры *MAS* ЯМР ^{29}Si обр. *1—3*

Fig. 1. ^{29}Si MAS NMR spectra of samples *1—3*

сила электрического тока зонда 20 нА; локальность микроанализа — 10 мкм (с целью предотвращения сильного отжига участка анализа при локальности 1 мкм). Метод пересчета — *ZAF*, предел обнаружения — 0,01 %. Эталонные образцы: Pb — $PbCr_2O_4$, Th — ThO_2, U — UO_2, Zr — $ZrSiO_4$, Si — $ZrSiO_4$, Hf — HfO_2.

Методика МД моделирования. Метод МД состоит в вычислении траекторий движения всех атомов системы на основе второго закона Ньютона. В качестве начальных данных задаются начальные координаты и скорости всех атомов, а также межатомные потенциалы взаимодействия. В большинстве таких модельных "экспериментов" атомы наделяются некоторыми эффективными зарядами. Величина этих зарядов зависит от степени ковалентности межатомных связей и может изменяться от нуля (для ковалентных соединений) до значений формальных зарядов ионов (для ионных кристаллов). Кроме кулоновского взаимодействия всех электростатических зарядов между собой, в потенциале межатомного взаимодействия учитывается отталкивание электронных оболочек атомов и диполь-дипольное взаимодействие между атомами с помощью короткодействующих потенциалов следующего вида:

а) потенциал Букингема

$$V(r) = A \cdot \exp(-r/\rho) - C \cdot r^{-6}, \qquad (1)$$

где r — расстояние между двумя атомами (Å), A — предэкспоненциальный множитель для члена, характеризующего отталкивание (эВ), ρ — параметр жесткости (Å), C — силовой параметр Ван-дер-Ваальсового взаимодействия (эВ · Å^6);

б) потенциал Морзе

$$V(r) = D \cdot [\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))], \qquad (2)$$

где D — энергия диссоциации связи между атомами (эВ), α — параметр мягкости (Å^{-1}), r_0 — стандартная длина связи между атомами (Å).

В структуре циркона была выбрана сверхячейка размером 15 × 15 × 17 элементарных ячеек (91 800 атомов). Известно, что основной источник повреждения структуры циркона — ядро отдачи Th, возникающее при α-распаде атома U [13]. Поэтому для моделирования перекрывания каскадов между собой 5 % атомов Zr в центре ячейки были замещены атомами Th.

Для моделирования твердого раствора $(Zr_{0,95} \times Th_{0,05})SiO_4$ необходимо дополнительно решить проблему распределения атомов в расчетной сверхячейке ограниченного размера для наилучшей имитации неупорядоченности и определения ее оптимальной размерности. Оригинальный подход, изложенный в работах [3, 9] и реализованный в программе *BINAR* 2.0 [3], позволяет в рамках ячейки разумных размеров максимально приблизиться к статистически неупорядоченному распределению в макроскопическом кристалле. Кроме того, он дает возможность обойтись одной "оптимальной" (или "репрезентативной") конфигураци-

Таблица 1. **Характеристики линий *MAS* ЯМР ^{29}Si образцов циркона (химический сдвиг δ (ppm), ширина $\Delta\nu_{1/2}$ (ppm), интенсивность *I* (%))**

Table 1. **Characteristics of ^{29}Si MAS NMR bands of zircon samples (chemical shift δ (ppm), width $\Delta\nu_{1/2}$ (ppm), intensity *I* (%))**

Образец		1	2	3
Q^0	δ	−82,1	−82,1	−82,2
	$\Delta\nu_{1/2}$	6,4	6,7	7,1
	I	42	46	69
$Q^1 + Q^2$	δ	−90,2	−87,5; −94,5	−87,2; −94,8
	$\Delta\nu_{1/2}$	12,5	7,5; 7,5	8,8; 8,3
	I	28	34	30
Q^3	δ	−100,2	−98,5; −101,4	—
	$\Delta\nu_{1/2}$	16,1	4,1; 3,6	—
	I	30	11	—
Q^4	δ	—	−105,8	−106,6
	$\Delta\nu_{1/2}$	—	5,4	2,8
	I	—	9	1
n		1,32	1,2	0,49

ей расположения атомов в сверхячейке, что немаловажно для минимизации времени вычислений, даже на суперкомпьютере.

Потенциалы для межатомных взаимодействий (табл. 2) были использованы из наших предыдущих работ [1, 13, 17]. Параметры межатомных потенциалов в этих работах были оптимизированы с использованием экспериментальных данных об их упругих, структурных и термодинамических характеристиках. Оптимизированные потенциалы воспроизводят структурные параметры с точностью до 1,5 %. Более того, использование в модели частично-ковалентного характера связи позволило также с достаточной точностью (до 10 %) воспроизвести основные упругие (C_{11}, C_{33}, C_{44}) и термодинамические параметры кристаллов.

Результаты и их обсуждение. Выполнено моделирование перекрывания более 120 каскадов смещений, которые возникают при движении ядер отдачи (аналог атома Th). При моделировании этих каскадов начальные скорости ядер отдачи направлены в сторону центра фрагмента структуры.

Энергия первично выбитого атома выбирается из расчета 10—25 атомов на 1 эВ в зависимости от упругих свойств минерала, чтобы все атомы, формирующие каскад смещений, находились в центральной области фрагмента структуры. Опытным путем для фрагмента структуры была выбрана энергия 7,5 кэВ. Ограниченные вычислительные возможности не позволили рассматривать больший фрагмент структуры. Использование невысокой энергии ядра отдачи относительно энергии атома отдачи тория E(Th) = 70 кэВ оправдано тем, что начиная с энергии 5—10 кэВ, количество образующихся в цирконе дефектов растет линейно с энергией ядра отдачи [17]. Для вычисления количества дефектов, которые формируются в цирконе при α-распаде U-235, необходимо умножить количество дефектов, возникающих при движении ядра отдачи с энергией 7,5 кэВ на коэффициент 9,33. Отметим, что для моделирования многократного перекрывания ядер отдачи с энергией 70 кэВ потребуется фрагмент структуры, состоящий из 5—10 млн атомов. Соответственно время вычисления увеличится в сотни раз и технически очень трудоемко.

В результате критического анализа характеристик различных программ, авторы выбрали в качестве программы по МД моделированию программный комплекс *DL_POLY* [16], разработанный для моделирования фрагментов структур минералов, макромолекул, полимеров и ионных систем.

Выполненные расчеты дали возможность оценить, как содержание конфигураций Q^0,

Таблица 2. **Параметры межатомных потенциалов, использованных при моделировании циркона**
Table 2. **Sets of parameters of interatomic potentials used in simulation of zircon**

	Связь	A, эВ	ρ, Å	C, эВ·Å^6	R_{max}, Å
Потенциал Букингема	Th–O	895,6	0,4251	65,4	10,0
	Zr–O	1477,0	0,317	0	10,0
	O–O	9245,0	0,2617	100,0	10,0
Потенциал Морзе	Связь	D, эВ	α, Å^{-1}	r_0, Å	R_{max}, Å
	Si–O	1,252	2,83	1,627	10,0

Примечание. q(Th) = 3,428 e_0, q(Zr) = 3,428 e_0, q(Si) = = 1,356 e_0, q(O) = –1,196 e_0.
Note. q(Th) = 3.428 e_0, q(Zr) = 3.428 e_0, q(Si) = 1.356 e_0, q(O) = –1.196 e_0.

Таблица 3. **Сравнение расчетных индексов полимеризации атомов Si для разных доз авторадиации**
Table 3. **Comparison of the calculated indices of Si atoms polymerization for different self-radiation doses**

$D \cdot 10^{18}$ α-расп./г	L, нм	$N_{каск}$	$I(Q^0)$	$I(Q^1)$	$I(Q^2)$	$I(Q^3)$	$I(Q^4)$	f_c	n
0,5	80	10	78	10	8	3	1	0,78	0,38
1,0	80	20	67	15	12	5	1	0,67	0,57
2,0	80	40	51	23	18	7	1	0,51	0,85
3,0	80	61	40	26	22	10	2	0,4	1,06
4,0	80	82	30	30	26	12	2	0,3	1,27
5,0	80	102	26	31	28	13	2	0,26	1,35
6,0	70	83	21	31	31	15	2	0,21	1,48
8,0	70	111	16	33	33	16	2	0,16	1,56
10,0	60	84	12	33	35	18	2	0,12	1,65

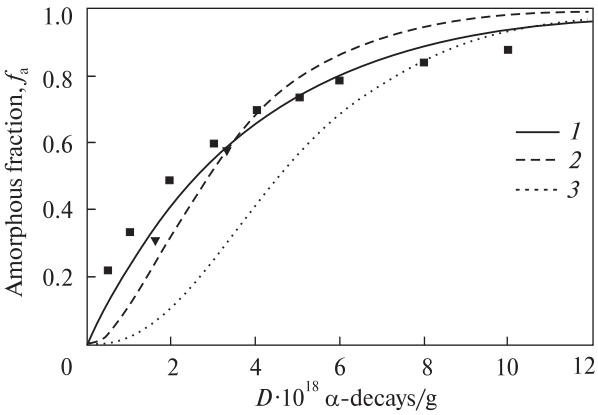

Рис. 2. Зависимость степени аморфизации от дозы авторадиации для разных моделей (*1* — модель прямой аморфизации, *2* — модель "одинарного перекрывания", *3* — модель "двойного перекрывания") [15, 18], данные МД моделирования (квадраты) и данные ЯМР (треугольники)

Fig. 2. Dependence of amorphization degree on versus self-radiation dose for different models (*1* — model of direct amorphization, *2* — model of "single overlapping", *3* — model of "double overlap") [15, 18], MD data (squares) and NMR data (triangles)

Q^{1-2}, Q^3 и Q^4, средний индекс полимеризации и степень кристалличности зависят от дозы α-облучения D (табл. 3). Степень кристалличности рассчитана как отношение количества атомов Si с индексом $n = 0$ (конфигурация Q^0) к общему количеству атомов кремния.

Большинство ядер отдачи, в результате движения которых возникает поврежденная структура, в данном модельном эксперименте находились в центре фрагмента этой структуры. Это дает возможность изучить локальную структуру циркона для разных ячеек с размером L в пределах фрагмента, в разном количестве каскадов $N_{\text{каск}}$ и для разных доз D.

Результаты моделирования показывают (табл. 3), что в поврежденной структуре циркона в значительной степени присутствуют области Q^1 и Q^2. Области Q^3 формируются намного реже, а фаза кремнезема практически не встречается. Нами также был проведен "кластерный" анализ размещения атомов Si друг относительно друга. Результаты показывают, что области Q^3 присутствуют в виде отдельных островков размерами до 4 нм. С другой стороны, области Q^1 и Q^2 присутствуют по всему объему поврежденной области циркона.

Таблица 4. **Содержание U и Th в обр. 1 и 3, мас. %**
Table 4. **The content of U and Th in samples 1 and 3, wt. %**

Образец	Зона	UO_2	ThO_2	$D \cdot 10^{18}$ α-расп./г
1	1	0,06	0,00	3,3
	2	0,1	0,04	6,0
3	1	0,02	0,00	1,1
	2	0,03	0,00	1,6

Важным вопросом при изучении аморфизации циркона является обсуждение модели аморфизации. Известно, что радиационное повреждение, возникающее в минералах, приводит к одновременному накоплению точечных дефектов и аморфных областей, в которых отсутствует дальний порядок. Аморфные области при этом, как правило, перекрываются между собой. Предполагается, что процессы локальной аморфизации происходят вследствие спонтанного разрушения локальной структуры кристалла и дальнего порядка. Это происходит в результате высокой локальной концентрации дефектов, когда свободная энергия области с высокой дефектностью станет равной свободной энергии аморфного состояния [13]. Такая концентрация дефектов может быть достигнута как в каскаде смещений, возникающем при движении ядра отдачи, так и при перекрывании нескольких каскадов смещений, при котором она возрастает.

В соответствии с моделью "прямой аморфизации" любое ядро отдачи приводит к возникновению аморфной области. Уменьшение доли кристаллической фазы при каждом α-распаде можно описать уравнением

$$f_a = 1 - \exp(-B_a D), \qquad (3)$$

где f_a — массовая доля аморфной фазы, B_a — масса образца, переходящего в аморфное состояние при одном α-распаде, D — доза облучения (расп./г).

Значение $B_a = 2{,}73 \cdot 10^{-19}$ г/расп. было рассчитано в статье [15].

Также была разработана модель "одинарного перекрывания" (перекрывание двух каскадов смещенных атомов)

$$f_a = 1 - [(1 + B_d D)\exp(-B_d D)], \qquad (4)$$

и модель "двойного перекрывания" (перекрывание трех каскадов смещенных атомов)

$$f_a = 1 - [(1 + B_d D + B_d^2 D^2 / 2)\exp(-B_d D)]. \qquad (5)$$

Значение $B_d = 5{,}89 \cdot 10^{-19}$ г/расп. было рассчитано в статье [18].

Зависимость степени аморфизации в цирконе от дозы авторадиации для разных моделей, данные МД моделирования и эксперименталь-

ные данные приведены на рис. 2. Необходимо отметить, что данные МД располагаются над кривой для доз до $5 \cdot 10^{18}$ расп./г, и под кривой для больших доз. Это связано с тем, что размеры ячейки недостаточно велики. С накоплением каскадов некоторые атомы отдачи тратят только часть своей энергии на столкновения с другими атомами в ячейке. Поэтому степень аморфизации несколько снижается.

Для нанесения экспериментальных данных были использованы данные ЯМР (для оценки степени кристалличности) и данные микрозондового анализа (для оценки дозы α-расп./г). Полученные данные содержания U и Th (табл. 4) существенно различаются в разных зонах из-за неоднородного строения зерен образцов циркона. Поэтому выбор дозы облучения был сделан с учетом вида ЯМР спектра (ранее было показано, что форма спектра ЯМР зависит от дозы облучения [12]).

В целом результаты как МД моделирования, так и проведенных экспериментов, указывают на лучшее совпадение модели прямой аморфизации (табл. 3, рис. 2).

Результаты данного исследования еще раз подчеркивают важность метода *MAS* ЯМР в изучении аморфизации структуры циркона. Этот метод позволяет достаточно точно оценить степень кристалличности образца. Кроме того он может дать информацию о локальной структуре поврежденного циркона, о полимеризации тетраэдров $[SiO_4]$, и о наличии фазы кремнезема. Также по форме линии можно оценить среднюю степень аморфизации образца. Поэтому метод *MAS* ЯМР дает наиболее важную информацию об аморфизации циркона (даже более существенную, чем данные рентгенофазового анализа). Метод МД моделирования можно рассматривать, как дополнительный метод, который также может давать информацию о степени кристалличности и о полимеризации тетраэдров $[SiO_4]$.

Выводы. Механизмы радиационного разрушения и локальная структура частично метамиктных цирконов изучены с применением методов МД моделирования и ЯМР.

С помощью метода ЯМР установлено, что в образцах циркона Ястребецкого рудопроявления фаза аморфного SiO_2 практически отсутствует. В таких образцах происходит в основном Q^{1-2} и Q^3 полимеризация атомов кремния (для обр. 3 характерна только полимеризация Q^{1-2}).

Результаты МД моделирования показывают, что в поврежденной структуре циркона в значительной степени присутствуют области Q^1 и Q^2, как и во всем объеме поврежденного циркона. Области Q^3 формируются намного реже (островки размером до 4 нм), а фаза кремнезема практически не зафиксирована.

Результаты, полученные нами с помощью методов МД и *MAS* ЯМР, показывают, что наиболее достоверной является модель "прямой аморфизации".

Представленные в этой работе результаты демонстрируют возможности методов ЯМР и компьютерного моделирования для изучения процессов аморфизации циркона. В частности, эти методы могут дать информацию о локальной структуре поврежденного циркона и провести верификацию моделей, описывающих его аморфизацию. Приведенные в этой статье результаты важны для радиационного материаловедения и для решения проблем, связанных с изоляцией радиоактивных отходов и датировкой геологических объектов.

Дальнейшие исследования будут направлены на сравнение результатов, полученных с помощью метода *MAS* ЯМР с данными рентгенофазового анализа, а также электронного парамагнитного резонанса. Сопоставление данных, полученных несколькими экспериментальными методами, даст возможность провести комплексное изучение процессов аморфизации структуры циркона. Это соответствует современному видению фундаментальных исследований в области радиационной минералогии.

Компьютерные расчеты выполнены на суперкомпьютере "Ломоносов-1" (Суперкомпьютерный комплекс Московского государственного университета (СК МГУ) имени М.В. Ломоносова) и на кластере кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Спектры ЯМР регистрировали на импульсном спектрометре с Фурье преобразованием AVANCE-400 (Bruker) центра коллективного использования "Центр сканирующей зондовой микроскопии и резонансной спектроскопии" НАН Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гречановский А.Е.*, *Брик А.Б.*, *Урусов В.С.*, *Еремин Н.Н.*, *Радчук В.В.*, *Шабалин Б.Г.* Радиационная устойчивость циркона по данным компьютерного моделирования // Мінерал. журн. — 2014. — **36**, № 1. — С. 3—11.
2. *Гречановский А.Е.*, *Еремин Н.Н.* Авторадиационные повреждения в цирконах по данным ЯМР и молекулярно-динамического моделирования // Минералы: строение, свойства, методы исследования : Тр. VIII Всерос. молодеж. науч. конф. (Екатеринбург, 16—20 окт. 2016 г.). — Екатеринбург : Альфа-Принт, 2016. — С. 43—45.
3. *Еремин Н.Н.*, *Гречановский А.Е.*, *Талис Р.А.*, *Урусов В.С.* Практическая реализация современных методов компьютерного моделирования твердых растворов минералов // Теория и практика современной науки : Материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. (Москва, 3—4 окт. 2012 г.) : В 7 т. — М. : Спецкнига, 2012. — Т. 1. — С. 70—80. — [Электрон. ресурс]. — Режим доступа : http://www.rf-conf.ru/arhiv.php
4. *Липова И.М.* Природа метамиктных цирконов. — М. : Атомиздат, 1972. — 158 с.
5. *Лупашко Т.*, *Ільченко К.*, *Гречановська О.*, *Возняк Д.*, *Кривдік С.*, *Кульчицька Г.* Кристалохімічні особливості циркону з сієнітів розшарованих інтрузій Азовського і Яструбецького Zr, REE і Y родовищ // Мінерал. зб. — 2012. — **2**, № 62. — С. 158—172.
6. *Пономаренко А.Н.*, *Брик А.Б.*, *Гречановский А.Е.*, *Лариков А.Л.*, *Калиниченко А.М.* Физические модели, методы исследования и свойства метамиктных цирконов // Мінерал. журн. — 2009. — **29**, № 2. — С. 45—58.
7. *Allen M.P.*, *Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. — Oxford : Clarendon Press, 1989. — 385 p.
8. *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**, № 2. — P. 105—112.
9. *Eremin N.N.*, *Deyanov R.Z.*, *Urusov V.S.* Choice of the supercell with the optimum atomic configuration in simulation of disordered solid solutions // Glass Physics and Chemistry. — 2008. — **34**, № 1. — P. 9—18.
10. *Ewing R.C.*, *Meldrum A.*, *Wang L.*, *Weber W.J.*, *Corrales L.R.* Radiation Effects in Zircon // Rev. Miner. Geochem. — 2003. — **53**. — P. 387—425.
11. *Farnan I.* ^{29}Si NMR characterisation of the crystalline-amorphous transition in $ZrSiO_4$ // Phase Transitions. — 1999 — **69**, № 1. — P. 47—60.
12. *Farnan I.*, *Salje E.K.H.* The degree and nature of radiation damage in zircon observed by ^{29}Si nuclear magnetic resonanse // J. Appl. Phys. — 2001. — **89**, № 4. — P. 2084—2090.
13. *Grechanovsky A.E.*, *Urusov V.S.*, *Eremin N.N.* Molecular dynamics study of self-radiation damage in mineral matrices // J. Structural Chemistry. — 2016. — **57**, № 6. — P. 1284—1304.
14. *Nasdala L.*, *Zhang M.*, *Kempe U.*, *Panczer G.*, *Gaft M.*, *Andrut M.*, *Plötze M.* Spectroscopic methods applied to zircon // Rev. Miner. Geochem. — 2003. — **53**. — P. 427—467.
15. *Rios S.*, *Salje E.K.H.*, *Zhang M.*, *Ewing R.C.* Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage // J. Phys. Condens. Matter. — 2000. — **12**, № 11. — P. 2401—2412.
16. *Todorov I.T.*, *Smith W.* The DL Poly 3 User Manual. CCLRC Daresbury Laboratory (Version 3.09.3). — Warrington WA4 4AD Cheshire, 2008. — 245 p.
17. *Urusov V.S.*, *Grechanovsky A.E.*, *Eremin N.N.* Mechanisms of radiation damage of zircons deduced from computer simulation // Geology of Ore Deposits. — 2012. — **54**, № 5. — P. 398—409.
18. *Weber W.J.* Alpha-Decay-Induced Amorphization in Complex Silicate Structures // J. Amer. Ceram. Soc. — 1993. — **76**, № 7. — P. 1729—1738.

Поступила 10.07.2017

REFERENCES

1. Grechanovsky, A.E., Brik, A.B., Urusov, V.S., Eremin, N.N., Radchuk, V.V. and Shabalin, B.G. (2014), *Mineral. Journ.* (*Ukraine*), Vol. 36, No 1, Kyiv, UA, pp. 3-11.
2. Grechanovsky, A.E. and Eremin, N.N. (2016), *Mineraly: stroenie*, *svoystva*, *metody issledovaniya*, *Tr. VIII Vseros. molodezhnoy nauch. konf., Ekaterinburg, 16-20 oct. 2016,* Alfa-Print press, Ekaterinburg, RU, pp. 43-35.
3. Eremin, N.N., Grechanovsky, A.E., Talis, R.A. and Urusov, V.S. (2012), *Materialy VII Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.*, *Moscow 3-4 oct. 2012*, Spetskniga press, Vol. 1, Moscow, RU, pp. 70-80, available at: http://www.rf-conf.ru/arhiv.php
4. Lipova, I.M. (1972), *Priroda metamiktnykh tsirkonov*, Atomizdat, Moscow, RU, 158 p.
5. Lupashko, T.M., Ilchenko, K.O., Grechanovska, O.E., Voznyak, D.K., Kryvdik, S.G. and Kulchytska, H.O. (2012), *Mineral. zb.*, Vol. 2, No 62, Lviv, UA, pp. 158-172.
6. Ponomarenko, A.N., Brik, A.B., Grechanovsky, A.E., Larikov, A.L. and Kalinichenko, A.M. (2009), *Mineral. Journ.* (*Ukraine*), Vol. 29, No. 2, Kyiv, UA, pp. 45-58.
7. Allen, M.P. and Tildesley, D.J. (1989), *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, UK, 385 p.
8. Ashbrook, S.E. and Farnan, I. (2004), *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, Vol. 26, No. 2, pp. 105-112.
9. Eremin, N.N., Deyanov, R.Z. and Urusov, V.S. (2008), *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 34, No. 1, pp. 9-18.
10. Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, L., Weber, W.J. and Corrales, L.R. (2003), *Rev. Miner. Geochem.*, Vol. 53, pp. 387-425.
11. Farnan, I. (1999), *Phase Transitions*, Vol. 69, No. 1, pp. 47-60.
12. Farnan, I. and Salje, E.K.H. (2001), *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, No. 4, pp. 2084-2090.

13. Grechanovsky, A.E., Urusov, V.S. and Eremin, N.N. (2016), *J. Structural Chemistry*, Vol. 57, No. 6, pp. 1284-1304.
14. Nasdala, L., Zhang, M., Kempe, U., Panczer, G., Gaft, M., Andrut, M. and Plötze, M. (2003), *Rev. Miner. Geochem.*, Vol. 53, pp. 427-467.
15. Rios, S., Salje, E.K.H., Zhang, M. and Ewing, R.C. (2000), *J. Phys: Condens. Matter.*, Vol. 12, No. 11, pp. 2401-2412.
16. Todorov, I.T. and Smith, W. (2008), *The DL Poly* 3 *User Manual (Version* 3.09.3*)*, CCLRC Daresbury Laboratory, Warrington WA4 4AD Cheshire, UK, 245 p.
17. Urusov, V.S., Grechanovsky, A.E. and Eremin, N.N. (2012), *Geology of Ore Deposits*, Vol. 54, No. 5, pp. 398-409.
18. Weber, W.J. (1993), *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 76, No. 7, pp. 1729-1738.

Received 10.07.2017

О.Є. Гречанівський [1], *О.Б. Брик* [1], *Н.Н. Єрьомін* [2],
В.В. Радчук [3], *А.М. Калініченко* [1], *Л.І. Канунікова* [1]

[1] Інститут геохімії, мінералогії рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: grechanovsky@gmail.com
[2] Федер. держ. бюджет. освіт. установа вищої проф. освіти
"Московський державний університет ім. М.В. Ломоносова"
119992, ГСП-1, м. Москва, РФ, Ленінські гори, 1
E-mail: neremin@geol.msu.ru
[3] Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України
03186, м. Київ, Україна, Чоколовський б-р, 13
E-mail: valentyn.radchuk@gmail.com

АВТОРАДІАЦІЙНІ ПОШКОДЖЕННЯ ТА SiO_4-ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ У КРИСТАЛАХ ЦИРКОНУ ЗА ДАНИМИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

За допомогою методу молекулярної динаміки вивчено формування пошкодженої області в надкомірці циркону розміром 15 × 15 × 17 елементарних комірок у ході накопичення α-розпадів. Виконано моделювання перекривання понад 120 каскадів зміщень, які виникають під час руху ядер віддачі (аналогів атомів Th) з енергією 7,5 кеВ. Результати показують, що в цирконі у всьому об'ємі наявні області з індексами полімеризації Q^1 і Q^2. Області з індексами полімеризації Q^3 трапляються у вигляді окремих острівців. Також існує незначна кількість фази кремнезему (аморфного SiO_2). Отримані результати узгоджуються з даними ядерного магнітного резонансу для зразків циркону з Яструбецького рудопрояву Українського щита і вказують, що найбільш коректна модель опису пошкодження структури циркону — модель "прямої аморфізації".

Ключові слова: радіаційна мінералогія, метод молекулярної динаміки, ядерний магнітний резонанс, комп'ютерне моделювання структури, циркон.

A.E. Grechanovsky [1], *A.B. Brik* [1], *N.N. Eremin* [2],
V.V. Radchuk [3], *A.M. Kalinichenko* [1], *L.I. Kanunikova* [1]

[1] M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., 03142, Kyiv, Ukraine
E-mail: grechanovsky@gmail.com
[2] Lomonosov Moscow State University 1, Leninsky Gory, GSP-1, 119992, Moscow, Russia
E-mail: neremin@geol.msu.ru
[3] Institute of Telecommunications and Global
Information Space of the NAS of Ukraine
13, Chokolovsky Blvd., 03186, Kyiv, Ukraine
E-mail: valentyn.radchuk@gmail.com

SELF-RADIATION DAMAGE AND SiO_4 POLYMERIZATION IN CRYSTALS OF ZIRCON FROM NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION DATA

Zircon is considered as a promising matrix for the utilization of nuclear fuel and weapons-grade plutonium. However, the alpha decay of radioactive elements causes the destruction of the crystal structure and transition of zircon to the metamict state. Investigations of metamict zircons by the method of nuclear magnetic resonance (NMR) have established a number of characteristic features of the structure of metamict zircons. Despite a large amount of research, the ideas about the mechanisms of radiation damage of zircon structure remain controversial. Computer simulation methods are used to obtain

additional data on the processes of zircon radiation damage. One of the most powerful computational methods is that of computer molecular dynamics (MD). The aim of this work was to study the local structure of partially metamict zircons using the methods of MD simulation and NMR. To obtain information on the local structure of zircon, spectra of zircon samples from Yastrubtsi ore occurence (the Ukrainian Shield) with different metamict degrees were obtained by the method of high-resolution nuclear magnetic resonance (MAS NMR) on the ^{29}Si nucleus. It is established that the phase of amorphous SiO_2 is practically absent in these zircons. Results show that mainly Q^{1-2} and Q^3 polymerization takes place in zircon. The MAS NMR results are in good agreement with the data of X-ray phase analysis. The MD method consists in calculating the paths of motion of all atoms in the system based on Newton's second law. In addition to the Coulomb interaction of all electrostatic charges, the interatomic potentials take into account short-range interaction between atoms. In the zircon structure, a supercell of $15 \times 15 \times 17$ unit cells (91800 atoms) was chosen. To model the overlap of the cascades, 5 % of the Zr atoms were replaced by Th atoms in the center of the cell. The potentials for interatomic interactions reproduce structural parameters with an accuracy of up to 1.5 %. The MD method was used to simulate the overlapping of more than 120 cascades of displacements that occur during moving of recoil nuclei (analogues of Th atoms) with energy of 7.5 keV. The results show that in zircon throughout the entire volume there are regions with polymerization indices Q^1 and Q^2. The areas with polymerization index Q^3 are present as separate islands. There is also an insignificant amount of silica (amorphous SiO_2) phase. The models of zircon amorphization (models of "direct amorphization", "single overlapping" and "double overlapping") are considered. The results obtained by us using the MD method show that the most reliable model is the "direct amorphization" model.

Keywords: radiation mineralogy, radiation resistance of minerals, molecular dynamics method, nuclear magnetic resonance, computer simulation of structure, zircon.