

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КИСЛОРОДНОЙ ПОДРЕШЕТКИ ЦИРКОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РФЭС: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Щапова Ю.В.^{1,2}, Замятин Д.А.^{1,2}, Вотяков С.Л.^{1,2}, Чолах С.О.², Жидков И.С.²

¹Институт геологии и геохимии имени акад. А.Н. Заварицкого, УрО РАН, г. Екатеринбург, shchapova@igg.uran.ru

²Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

В масштабе геологического времени структура U, Th-содержащих минералов, в особенности, силикатных (циркона, титанита и др.) существенно преобразуется за счет двух конкурирующих процессов: радиационного повреждения тяжелыми ядрами отдачи (~100 кэВ) и альфа-частицами (~5-7 мэВ), возникающими при радиоактивном распаде примесей U и Th, и термического восстановления структуры. В результате этих процессов в минералах возможна стабилизация некоторого нано-неоднородного, аморфно-кристаллического состояния. Количественная диагностика его особенностей важна для анализа реакционной способности и замкнутости изотопной системы природного минерала, а также для изучения долговременной стабильности твердых матриц, в том числе силикатных, используемых для захоронения радионуклидов. Прямая информация об атомном и электронном строении подобного аморфно-кристаллического состояния приповерхностных слоев U, Th-содержащих минералов и их синтетических аналогов может быть получена при анализе значительных химических сдвигов основных уровней O, Si и катионов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). При этом необходимо отметить, что основной проблемой метода при решении задачи изучения свойств в объеме минерала является значительный вклад поверхности в измеряемые спектры, а также неравномерная зарядка поверхности для случая непроводящих материалов (см., например, [Nesbitt, Bancroft, 2014]).

Цель работы - отработка методических вопросов подготовки поверхности, измерения и анализа спектров РФЭС ортосиликатов для изучения трансформации их кислородной подрешетки при радиационном повреждении; минимизация влияния на форму спектров кислорода (O1s) и кремния (Si2p) поверхностных состояний и дифференциального заряда поверхности; сопоставительный анализ РФЭС двух тестовых образцов циркона различной степени радиационного повреждения.

Измерения выполнены на спектрометре РН1 5000 VersaProbe, оснащенный монохроматором рентге-

новского излучения и системами компенсации и нейтрализации поверхностного заряда, что позволяет получать энергетическое разрешение до $\Delta E \leq 0.5$ эВ для Al K_α излучения (1486.6 эВ). С целью снижения вклада измененных поверхностных слоев исследования выполнялись на свежем сколе минерала; с этой же целью использован небольшой диаметр рентгеновского пятна (100 мкм).

Изучены кристаллы циркона из карбонатитов, Австралия (проба Mud Tank); россыпей, район Ратнапура, Шри Ланка (проба GZ3). Согласно данным электронно-зондового микроанализа (Cameca SX100) и рамановской спектроскопии (LabRam HR 800 Evolution) исследованные кристаллы однородны (в масштабе ~1-3 мкм) как по химическому составу, так и по структуре, что важно для уменьшения вклада пространственной неоднородности в уширение спектров РФЭС. Степень радиационного повреждения, оценки которой выполнены как по содержанию U, Th и возрасту, так и по данным рамановской спектроскопии, составляет $(0.02-0.13) \cdot 10^{18}$ и $1.84 \cdot 10^{18}$ α-расп/г для циркона Mud Tank и GZ3, соответственно.

Для высококристаллического циркона Mud Tank измеряемая ширина линии O1s при 531.4 эВ составляет 1.5-1.7 эВ; данный спектр может быть отнесен к единственному типу кислородных атомов O(Si, Zr, Zr) в структуре циркона. Установлено, что ширина линии O1s спектра увеличивается до 2.5 эВ в радиационно-поврежденном образце GZ3, что позволяет предполагать наличие в нем дополнительных типов кислородных атомов, возникающих в аморфно-кристаллической структуре. С учетом оценки среднего размера кристаллита 5-9 нм (по ширине рамановской линии в соответствии с моделью [Vaczi, Nasdala, 2016]) высказано предположение о существенном вкладе внутренней поверхности раздела в измеряемые спектры электронных состояний кислородной подрешетки.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» и ФТИ УрФУ при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-05-01153.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nesbitt H.W., Bancroft G.M. High resolution core- and valence-level XPS studies of the properties (structural, chemical and bonding) of silicate minerals and glasses // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 2014. V. 78. P. 271-329.
2. Vaczi T., Nasdala L. Electron beam induced annealing of natural zircon: a Raman spectroscopic study // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2017. V. 44. P. 389–401.