

变晶、激波变晶和外空变晶 (一)

陈 丰¹, 李雄耀², 王世杰²

- 1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
- 2. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

摘 要:变晶、激波变晶和外空变晶都是原来晶体结构被不同地质作用所破坏的矿物。变晶由放射性衰变的 α 粒子和反冲核造成。激波变晶显示激波导致的位错、相变和分解反应等独特特征。外空变晶是在地球外部空间由太阳风和宇宙射线形成非晶质。

关 键 词:变晶; 激波变晶; 外空变晶

中图分类号: P573 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2012)03-0261-05

Metamict, Shocomict and Xenomict

CHEN Feng¹, LI Xiong-yao², WANG Shi-jie²

- 1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
- 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: Metamict, shocomict and xenomict minerals are minerals whose crystalline structures have been disrupted by different geological processes. Metamict mineral is caused by alpha particles or recoil nuclei from radioactive disintegrations. Shocomict mineral contains the unique characteristics of formation of dislocations, phase transformations, or decomposition reactions when subjected to shock waves. Xenomict mineral is an amorphous mineral resulted from solar winds or cosmic rays in the deep space.

Key words: metamict; shocomict; xenomict

自然界的无机物大多以矿物形式产出, 极少以非晶质或玻璃形式出现。自然界的玻璃有三种: 火山玻璃(obsidian, 包括火山喷发到大气层的熔岩块和在火山熔岩流边部快速冷却形成的火山岩, obsidian 的地质译名是黑曜岩)、闪电岩(fulgurite, 是闪电穿过石英砂岩或土壤, 使之熔化造成的扭曲管状物)和撞击玻璃(tektite, 包括陨石撞击坑内的撞击熔融物和陨石撞击坑外数百公里距离找到的撞击熔融抛射物)。

自然界是复杂多变的。在地质作用下, 矿物能够转化为非晶质或玻璃。根据其作用机制的不同, 可以分为三类: 变晶(metamict)、激波变晶(shocomict)和外空变晶(xenomict)。

1 变晶(Metamict)

变晶指的是含强放射性元素或其包体的矿物,

或者在强放射性元素附近, 由于放射性元素蜕变, 使矿物晶体遭受破坏, 从而向非晶质转变的产物。变晶矿物在显微镜下常显现为均质化和清晰的晕圈。最常见的变晶矿物有锆石和褐帘石等。我们主要以锆石为例讨论矿物的变晶作用。

高温条件下锆石是 U、Th、Hf 和稀土元素的固溶体, 理论预测锆石中会晶出铀石 ($USiO_4$)、钍石 ($ThSiO_4$)、钆石 ($HfSiO_4$) 和磷钇矿 (YPO_4)^[1,2], 但尚未见有固溶体报道, 这可能缘于地壳温度下锆石中阳离子会缓慢扩散, 但这种看法未必可靠^[3]。冷却后锆石固溶体应当处于准稳定状态, 并以结构变形为标志。这种结构变形见于 1986 年切尔诺贝利核电站事件时高温熔融结晶的锆石-水硅铀固溶体, 并为 Raman 光谱所证实^[4]。

锆石中 U、Th 等锕系元素的蜕变使锆石遭受辐射损伤。通常, 辐射损伤可以形成新的放射性同

收稿日期: 2011-03-16 收到, 05-31 改回

基金项目: 国家 863 计划项目(2010AA122204); 中国科学院地球化学研究所前沿领域月球专项; 西部博士项目; 国家自然科学基金资助项目

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
第一作者简介: 陈丰(1933-), 男, 研究员, 研究方向: 矿物学, 天体学。E-mail: fengchen04cf@yahoo.com.cn.

位素(中子活化产物)或新的核变体(从而改变物质的物理性质)元素发生辐射分解(使化学键断裂、物质肿胀、聚合、促进侵蚀和破裂,造成力学、光学和电学性质的改变),离子化(会造成太空条件下半导体元件性能变化或电击穿,在大气中形成臭氧)等。

钢系元素衰变辐射主要是 α -衰减和 β -衰减作用。 α -衰减发射 α 粒子。 α 粒子把它的大部分能量(对钢系4.0~6.0 MeV)消耗在10~20 μm 范围内的离子化过程中,沿其途径进行弹性碰撞能产生近百个孤立的原子位移,最大量位移出现于 α -粒子轨迹的终端。 α -衰减在约1000年时间内产生约1500~2000原子位移/事件。 β -衰减发射1个电子,在晶格内产生热量,仅产生0.1~0.15原子位移/事件^[5,6]。²³⁸U衰变链有8个 α -衰变事件,²³²Th有6个。

原子位移是辐射损伤导致非晶质的最重要表现。矿物晶格损伤主要是由反冲原子形成。在衰变过程中形成一个低能量但质量极大的反冲核(子同位素),如,²³⁸U衰变产生70 keV能量的²³⁴Th反冲原子。计算表明,反冲原子的能量以动能计,与晶格离子进行弹性碰撞消耗几乎全部能量,产生近于1000原子位移^[5],并导致约半径5 nm的复杂无序(非晶质)的碰撞级联。

另外,围绕着上述非晶质体,高能很轻的 α -衰变进一步产生16~22 μm 长的裂变径迹环,其中有数百个孤立的原子位移。由于 α -衰变事件中产生的大量原子位移以及单个级联的积累和重叠,使晶体内出现高变形畴。这些畴中出现结构损伤和性质严重改变。钻石密度大幅下降(17%),双折射降低为均质体,弹性模量下降到69%,硬度剩下40%,断裂刚度增加^[7,8],溶解度增加一到两个数量级^[9]。

1.1 碰撞级联

在辐射损伤研究中,碰撞“级联”是个重要的概念。碰撞级联也称位移级联,是在固体或液体中由于一个能量粒子所导致的一组毗连原子的顺序碰撞和能量(能量远高于普通的热能)的依次传递^[10,11]。当碰撞级联中的初始粒子能量高于物质的位移能阈值(约10 eV或更高),碰撞将永久地把原子从它的晶格位置上移开形成缺陷。初始粒子可以是粒子加速器的离子、高能中子、电子或光子产生的反冲原子、或核衰变产生的反冲原子。碰撞级联的进行依赖初始粒子的能量和质量,以及被碰撞物质的密度(即停止能)。

碰撞级联可以分为两类:线性级联和热钉(热峰)区。初始低质量的粒子进入低密度的物质(即反

冲一物质结合体的停止能较低)出现线性级联。线性级联状态下初始粒子顺序撞击晶格离子,形成第二,第三和第四个碰撞离子;同时还产生第二,第三和第四个反冲离子,它们都表现为折线形式的弹道运动,下世代反冲离子的能量小于上一世代,一直到撞击原子能量低于位移能阈值,碰撞级联结束。如果粒子碰撞数量比较少,并了解其原子间碰撞的次序,线性级联可以用双碰撞(binary collision approximation,BCA)来模拟。如把能量低于10 keV的H和He离子注入各种物质时所产生的线性级联。BCA的SRIM程序可以模拟能量在1 GeV以上的各种离子对所有物质的线性碰撞级联。

当离子质量重且能量足够高,物质紧密,粒子碰撞十分密集,即多次碰撞同时出现,称为热钉(heat spike或thermal spike)。把热钉碰撞区的离子动能换算成温度,其最初温度能够达到10,000 K量级。在这个区域内离子运动途径复杂,难以区分反冲顺序。实验表明,热钉能导致高温相变^[12]。分子动力学模拟能够提供热钉级联时的原始损伤。表明热钉情况下处于级联中心的是暂时欠密区,围绕它的是过密区。在碰撞级联作用以后,过密区变成填隙缺陷,而欠密区转化为空位区。

在许多情况下会出现线性级联与热钉的结合。例如,以10 MeV Cu离子轰击Cu,最初形成线性级联,核停止能较低,但瞬间Cu离子的能量会缓慢下降到足够低,核停止能增加,进而形成大量具有keV范围能量的初始和次级反冲离子,导致热钉产生。

α 反冲级联方式储存在晶格结构内的能量密度较高(达1 eV \cdot atom⁻¹),显现时间非常短(<10~12 s)。具体来说,典型的线性级联延续0.1~0.5 ps;而热钉存活约1~100 ps^[13]。级联离子的动能非常高,它能驱动局部物质的外侧动力学平衡。从而产生各种缺陷:点缺陷,有序和无序位错环,堆垛层错^[14],或非晶质带^[15]。对物质的持续辐射能够导致完全非晶化,如硅集成电路片的离子注入掺杂。

1.2 缺陷

碰撞级联在原有晶体缺陷的基础上,产生了大量新缺陷,包括空位、填隙离子、反位(anti-site)缺陷、新杂质,诸如U、Th、Pu的衰变产物,和Frenkel缺陷^[16]。显然,这些缺陷的形成能和晶格离子的阈值位移能是至关重要的。这些能量可以用两种方法来计算,即基于经典能量最小化方法和分子轨道ab initio方法。其结果不尽相同。例如,用经典原子间电位差值计算Zr、Si和O官位能分别是80、105和24 eV^[17~19]。分子轨道ab initio方法计算Zr、Si和

O 空位能分别为 5.9、5.8 和 5.6 eV, 而 Zr、Si 和 O 间隙离子为 18.0、17.0 和 1.7 eV^[20]。

1.3 辐射损伤的恢复

辐射损伤包括两方面的作用: 辐射损伤和损伤恢复。如变晶锆石最终的损伤结果依赖于损伤积累的动力学和缺陷恢复或再结晶的动力学。后者高度依赖于环境温度和辐射条件, 即辐射剂量和速率、离子质量和能量、存在杂质等。在某些情况下恢复过程为主, 能在相当低的温度下再结晶。如在极高的 α 剂量下独居石仍能保持结晶态^[21,22], 而锆石时常处于中等到高度损伤状态, 表明锆石的恢复作用远比独居石慢。锆石再结晶是一个复杂的过程, 有七个中间相, 依赖于退火条件和初始微结构。

再结晶机制可以分为两个类型。I 型再结晶纯粹是热学过程, 它来自缺陷的扩散, 在时间尺度长于级联淬灭时间条件下出现。总的来说, I 型恢复过程在较长时段或较高温度下实现, 因而对地质样品特别重要。II 型再结晶出现于辐照时, 是瞬间发生的过程, 它使辐射产生晶格残留损伤量的减少, 或是原来缺陷的湮灭。II 型退火可以分为至少两个不同的过程。IIa 型再结晶是由于在辐射时填隙离子和其它点缺陷的迁移率提高。这种“辐射增强扩散”导致较大数量点缺陷的湮灭。IIb 型再结晶出现于位移级联时, 一直到它冷却到环境温度之前。当升温时级联冷却时间能够从沙秒 (10^{-12}) 增加到纳秒 (10^{-9}) 或更长, 从而增加了 IIb 型再结晶的有效性。

1.4 辐射损伤的原生结构和次生结构

在介观尺度(纳米到微米尺度)上, 锆石自辐射过程的初期阶段特征是在轻微无序的结晶物质中存在着孤立的非晶质畴。辐射进一步发展的第二阶段则转变为处于非晶质基质内的少数孤立的纳米级晶体岛状物。这一转变被称为“渗滤相变”, 非晶质畴在介观尺度上逐步形成渗滤聚集体, 而结晶畴陆续中断彼此之间的相互连接。分子动力学模拟显示锆石非晶质级联由围绕着密度增加带以直径约 2~3 nm 的物质损耗核来组成^[23]。模拟显示第二个和第三个反冲事件会使部分重叠加强, 随着非晶质的增加, 中心物质损耗区逐步连接^[24]。其结果是辐射损伤锆石中的非晶质畴及其低密度导致化学运移的增强。

辐射损伤的天然锆石显示出复杂次生结构, 这些次生结构的发育会影响锆石年代学的测定精度^[25]。近 20 年来, 使用阴极射线发光图 (CL)、电子探针背散射图 (BSE) 在不同成因锆石中发现了各种穿切原始生长环带的次生结构。例如, 穿透内部

稀疏弯曲的交代带、富包体或多孔畴、类似花菜的均匀发光等特征结构^[26]。

这些次生结构具有独特的化学特征, 属于再平衡结构。这可能是由两种液相反应机制形成, 两者可能有类似特征和不同的热力学条件。两种机制是: ①水溶液中的固体扩散-反应过程; ②在水溶液或熔体中通过溶解-再沉淀过程形成。另外, 实验处理变晶锆石能够出现 Liesegang Patterns 结构。

1.5 辐射损伤的研究和方法

变晶研究可以使用各种辐照实验, 一般每个实验方法会使用不同的计量单位来确定辐射剂量。在天然损伤和掺 Pu 合成锆石的研究中, 用年代和钢系浓度计算剂量, 而离子束实验中用 $\text{ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ 来确定。为了比较天然、掺 Pu、和离子辐射锆石的损伤量, 常常把它们转换成统一的辐射剂量, 即以每个原子位移 (dpa) 为单位:

$$D_{\text{dpa}} = JF/n. \quad (1)$$

式中: D_{dpa} 是以 dpa 为单位的辐射剂量, J 是每个单位离子导致的原子位移, F 是影响因子, n 是原子密度。 J 随事件离子质量、能量和靶原子的位移能 (E_d) 参数的变化, 可用 Monte Carlo 和计算模拟来估算。每个离子的位移数反比于 E_d , 即事件中较高位移能的离子, 位移数量较少。

仅有少数原子的 E_d 是已知的, 其中大多是简单氧化物。诸如 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 CaO 、和 UO_2 ^[27], 位移能的范围为 10~70 eV。如 Al_2O_3 位移能, Al 是 20 eV, O 为 50 eV。近年分子动力学模拟把范围延伸到更多物质的 E_d , 能估算更复杂的物质。如 Zr 为 89 eV、Si 为 48 eV、O 为 28 eV^[19]。

虽然损伤物质的结构变化显现于各个尺度^[28], 但为了揭示变晶损伤积累过程, 辐射损伤的尺度可以把实验技术分为两类: 揭示长程有序破坏 (10~100 nm, 配位多面体连接性破坏, 出现周期的, 变形周期的和非周期的结构畴) 和短程 (<1 nm) 有序破坏, 反映近邻配位几何学变化的改变。研究长程有序的实验方法有 X 光衍射、中子衍射、透视电镜、Raman^[29~31] 和 IR^[32~34] 等; 研究短程有序方法有 X 光吸收谱、核磁共振和发光光谱等。如, 锆石的 HRTEM 图、电子衍射图和晶格像能把锆石的辐射损伤区分为轻、中、强和近于非晶质四种^[35]。锆石 Raman 谱 Si-O 的 ν_3 伸缩带和约 970 cm^{-1} 宽峰反映非晶域损伤程度^[1,36]。 ν_3 峰 (SiO_4 的 B_{1g} 模式) 的峰位和 FWHM (半高宽) 随变晶程度增加而变^[37]。随加热时间延长变晶锆石的 Raman 谱也出现谱峰

频移^[1]。辐射损伤过程中还出现了新的组份。锆石的近红外 Raman 谱约 2733 cm^{-1} 峰和近红外谱中约 6668 cm^{-1} 峰为 U^{5+} 带^[38]。人工辐射的变晶锆石 HRTEM 图中发现了随机定向的纳米级 ZrO_2 ^[12]。

1.6 损伤积累模式

研究人员一直企图通过辐射实验,建立在天然,掺 Pu 和离子辐射锆石上的统一损伤积累过程模式。建模的决定性因素是非晶质部分的确定,而非晶质部分的测量值相当大地依赖所使用的分析技术,期望能够准确得到非晶质损伤的体积分量。测定非晶质分量的最灵敏方法之一是七园衍射仪,它通过测定锆石单晶弥散衍射信号得出非晶质损伤的体积分量^[30]。这些结果提供了强烈的证据支持损伤积累模式和天然锆石样品上出现退火作用。

实验表明,铀系(U, Th 和 Pu)掺杂实验与离子束实验的结果大致吻合。不同温度(—260~1000 $^{\circ}\text{C}$)下系统的离子束实验与原地 TEM 观测结合得到辐射时温度,离子质量和能量对非晶态的影响^[39~41],提供了碰撞级联形成的重要信息和缺陷退火机制^[39,42~44]。Weber^[40]给出不同模式的总结。

锆石辐照实验表明,在升温过程中非晶化剂量的增加能够分为两个阶段^[39]。这可能是由于升温过程中热弛豫增加导致平均级联尺寸的减少,或者是辐射造成缺陷热退火的结果,使残存非晶态体积减少。第一阶段出现于 300 K 以下,这可能联系着级联范围内 Frenkel 空位的复合。300 K 到 473 K,非晶化剂量为常数不随温度变化。高于 473 K 时非晶化剂量再次随温度不断增加(阶段 II),这可能是由于点缺陷的附加的级联内复合或者是辐射增强向外延伸再结晶的结果。第二阶段表现出的是非晶化过程中辐射恢复的增强。对于更多的矿物而言,会显示更复杂变化,不一定是两阶段过程^[45]。

不考虑损伤恢复机制,非晶化剂量对温度的依赖性可以用下列方程描述^[5,46]

$$\ln(1-D_0/D) = \ln(1/\varphi\sigma\tau) - E_a/kT. \quad (2)$$

式中: D 是时间常数, T 是温度, D_0 是在 0 K 外推的联系着损伤积累阶段的非晶化剂量, φ 是离子流, σ 是穿过截面的级联损伤, τ 是时间常数, E_a 是与辐射相联系的恢复过程的活化能。每个阶段的动力学恢复的 E_a 可以利用温度-非晶化剂量图来确定。

参考文献 (References):

[1] Palenik C S, Nasdala L, Ewing C. Radiation damage in zircon [J]. *Am. Miner.*, 2003, 88: 770—781.
[2] Finch R J, Hanchar J M. Structure and chemistry of zircon

and zircon-group minerals[A]. Hanchar J M, Hoskin P W O. Zircon[M]. *Rev. Miner. Geochem.*, 2003, 53: 1—25.

- [3] Cherniak D J, Watson E B. Diffusion in zircon[A]. Hanchar J M, Hoskin P W O. Zircon[M]. *Rev. Miner. Geochem.*, 2003, 53: 113—143.
[4] Geisler T, Burakov B E, Zirlin V, Nikolaeva L, Pöml P. A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl “lava” [J]. *Eur. J. Miner.*, 2005, 17: 883—894.
[5] Weber W J, Wang L M. Irradiation induced amorphization of $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystals[A]. Nastasi M, Harriott L R, Herbots N, Averback R S. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* [M]. Warrendale, Pennsylvania, 1993, 279: 523—528.
[6] Weber W J, Ewing R C, Catlow C R A, De la Rubia T D, Hobbs L W, Kinoshita C, Matzke H, Motta A T, Nastasi M, Salje E K H, Vance E R, Zinkle S J. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium[J]. *J. Mater. Res.*, 1998, 13: 1434—484.
[7] Chakoumakos B C, Murakami T, Lumpkin G R, Ewing R C. Alpha-decay induced fracturing in zircon: The transition from the crystalline to the metamict state[J]. *Science*, 1987, 236: 1556—1559.
[8] Chakoumakos B C, Oliver W C, Lumpkin G R, Ewing R C. Hardness and elastic modulus of zircon as a function of heavy-particle irradiation dose; I. In situ α -decay event damage[J]. *Rad. Eff. Defec. Solids.*, 1991, 118: 393—403.
[9] Ewing R C, Haaker R F, Lutze W. Leachability of zircon as a function of alpha dose[A]. Lutze W. *Scientific Basis for Radioactive Waste Management*[M]. Amsterdam; Elsevier, 1982, 389—397.
[10] Averback R S, De la Rubia T D. Displacement damage in irradiated metals and semiconductors[J]. *Solid State Phys.*, 1998, 51: 281—402.
[11] Smith R. Atomic & ion collisions in solids and at surfaces: Theory, simulation and applications[M]. Cambridge University Press, 1997.
[12] Meldrum A, Zinkle S J, Boatner L A, Ewing R C. A transient liquid-like phase in the displacement cascades of zircon, hafnon and thorite[J]. *Nature*, 1998, 395: 56—58.
[13] Struchbery A, Bezakova E. Thermal-spike lifetime from picosecond-duration preequilibrium effects in hyperfine magnetic fields following ion implantation[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 3637—3640.
[14] Nordlund K, Gao F. Formation of stacking-fault tetrahedra in collision cascades [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74: 2720—2722.
[15] Ruault M O, Chaumont J, Penisson J M, Bourret A. High resolution and in situ investigation of defects in Bi-irradiated Si[J]. *Phil. Mag.*, 1984, A50: 667—675.
[16] 陈丰, 李雄耀, 王世杰. 矿物晶体的缺陷[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2012, 31(2): 160—164.
Chen feng, Li Xingyao, Wang Shijie. Crystallographic defect in Mineral[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2012, 31(2): 160—164.
[17] Meis C, Gale J D. Computational study of tetravalent urani-

- um and plutonium lattice diffusion in zircon[J]. *Mater. Sci. Engin.*, 1998, B57: 52—61.
- [18] Williford R E, Weber W J, Devanathan R, Cormack A N. Native vacancy migrations in zircon[J]. *J. Nucl. Mater.*, 1999, 273: 164—170.
- [19] Park B, Weber W J, Corrales L R. Molecular dynamics simulation study of threshold displacements and defect formation in zircon[J]. *Phys. Rev.*, 2001, B64: 174108-174123.
- [20] Crocombette J P. Theoretical study of point defects in crystalline zircon[J]. *Phys. Chem. Miner.*, 1999, 27: 138—143.
- [21] Meldrum A, Boatner L A, Weber W J, Ewing R C. Radiation damage in zircon and monazite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1998, 62: 2509—2520.
- [22] Meldrum A, Boatner L A, Ewing R C. A comparison of radiation effects in crystalline ABO_4 -type phosphates and silicates[J]. *Miner. Mag.*, 2000, 64: 183—192.
- [23] Trachenko K, Dove M T, Salje E K H. Structural changes in zircon under α -decay irradiation[J]. *Phys. Rev.*, 2003, 65: 180102—180104.
- [24] Geisler T, Rashwan A L, Rahn M K W, Poller U, Zwingmann H, Pidgeon R T, Schleicher H, Tomaschek F. Low-temperature hydrothermal alteration of natural metamict zircons from the Eastern Desert, Egypt[J]. *Miner. Mag.*, 2003, 67: 485—508.
- [25] Geisler T, Schaltegger U, Tomaschek F. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts[J]. *Elements*, 2007, 3: 43—50.
- [26] Geisler T, Seydoux-Guillaume A M, Wiedenbeck M, Wirth R, Berndt J, Zhang M, Mihailova B, Putnis A, Salje E K H, Schlüter J. Periodic precipitation pattern formation in hydrothermally treated metamict zircon[J]. *Am. Miner.*, 2004, 89: 1341—1347.
- [27] Zinkle S J, Kinoshita C. Defect production in ceramics[J]. *J. Nucl. Mater.*, 1997, 251: 200—217.
- [28] Salje E K H, Chrosch J, Ewing R C. Is “metamictization” of zircon a phase transition[J]. *Am. Miner.*, 1999, 84: 1107—1116.
- [29] Manoun B, Downs R T, Saxena S K. A high-pressure Raman spectroscopic study of hafnon, $HfSiO_4$ [J]. *Am. Miner.*, 2006, 91: 1888—1892.
- [30] Rios S, Salje E K H, Zhang M, Ewing R C. A morphization in zircon; Evidence for direct impact damage[J]. *J. Phys. Cond. Matt.*, 2000, 12: 2401—2412.
- [31] Nasdala L, Wenzel M, Vavra G, Irmer G, Wenzel T, Kober B. Metamictisation of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage[J]. *Contr. Miner. Petrol.*, 2002, 141: 125—144.
- [32] Nasdala L, Hancharb J M, Kronzc A, Whitehouse M J. Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon[J]. *Chem. Geol.*, 2005, 220: 83—103.
- [33] Zhang M, Salje E K H, Ewing R C. Oxidation state of uranium in metamict and annealed zircon; Near-infrared spectroscopic quantitative analysis[J]. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 2003, 15: 3445—3470.
- [34] Zhang M, Boatner L A, Salje E K H, Honda S, Ewing R C. Pb^{+} irradiation of synthetic zircon ($ZrSiO_4$): Infrared spectroscopic investigation[J]. *Am. Miner.*, 2008, 93: 1418—1423.
- [35] Nasdala L, Reiners P W, Garver J I, Kennedy A K, Stern R A, Balan E, Wirth R. Incomplete retention of radiation damage in zircon from Sri Lanka[J]. *Am. Miner.*, 2004, 89: 219—231.
- [36] Geisler T, Pidgeon R T, Bronswijk W V, Pleyzier R. Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon; A Raman spectroscopic study[J]. *Eur. J. Miner.*, 2001, 13: 1163—1176.
- [37] Kempe U, Thomas S M, Geipel G, Thomas R, Plötze M, Böttcher R, Grambole G, Hoentsch J, Trinkler M. Optical absorption, luminescence, and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy of crystalline to metamict zircon: Evidence for formation of uranyl, manganese, and other optically active centers[J]. *Am. Miner.*, 2010, 95: 335—347.
- [38] Zhang M, Salje E K H, Ewing R C, Daniel P, Geisler T. Applications of near-infrared FT-Raman spectroscopy in metamict and annealed zircon; Oxidation state of U ions[J]. *Phys. Chem. Miner.*, 2004, 31: 405—414.
- [39] Weber W J, Ewing R C, Wang L M. The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon[J]. *J. Mater. Res.*, 1994, 9: 688—698.
- [40] Weber W J, Ewing R C. Plutonium immobilization and radiation effects[J]. *Science*, 2000, 289: 2051—2052.
- [41] Weber W J, Ewing R C. Radiation effects in crystalline oxide host phases for the immobilization of actinides[A]. McGrail B P, Cragolino G A. Scientific basis for nuclear waste management XXV[M]. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Warrendale, Pennsylvania, 2002, 713: 443—454.
- [42] Wang S X, Wang L M, Ewing R C. A model for irradiation-induced amorphization[A]. Barbour J C, Roorda S, Ila D, Tsujioka M. *Mater Res Soc Symp Proc vol 504*[M]. Warrendale, Pennsylvania, 1998, 165—170.
- [43] Weber W J, Devanathan R, Meldrum A, Boatner L A, Ewing R C, Wang L M. The effect of temperature and recoil spectra on amorphization in zircon[A]. Zinkle S J, Lucas G E, Ewing R C, Williams J S. *Microstructural Processes in Irradiated Materials*[A]. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Warrendale, Pennsylvania, 1999, 540:367—372.
- [44] Wang S X, Wang L M, Ewing R C. Irradiation induced-amorphization: The effects of temperature, ion species, dose rate, and materials[J]. *Phys. Rev.*, 2001, B63: 41051—41058.
- [45] Ewing R C, Meldrum A, Wang L M, Wang S X. Radiation-induced amorphization[A]. Redfern S A T, Carpenter M A. *Transformation Processes in Minerals*[M]. *Rev. Miner. Geochem.*, 2000, 39: 319—361.
- [46] Weber W J, Wang L M. Effect of temperature and recoil-energy spectra on radiation-induced amorphization in $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$ [J]. *Nucl. Instr. Method Phys. Res.*, 1994, B91: 63—66.