СТРУКТУРА И ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ НАНОДИСПЕРСНОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ZrSiO_4

¹В. П. Лютоев, ²Ю. В. Рябков, ¹А. А. Кряжев, ³О. С. Головатая, ¹С. С. Шевчук

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, vlutoev@geo.komisc.ru

² Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, ³ СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар

Методом ЭПР исследованы парамагнитные центры, генерируемые ионизирующей радиацией в синтетическом нанодисперсном силикате циркония, моделирующем продукты деструкции кристаллов циркона. Синтез порошков циркона произведен по золь-гель-методике (обр. 1444) и из суспензии (обр. 1445) раствора оксихлорида циркония и силиката натрия с последующими гидротермальной обработкой и кристаллизующим обжигом при 1050 °С. Диагностика вещества произведена методами рентгенофлуоресцентного анализа, количественного рентгенофазного анализа, инфракрасной и рамановской спектроскопии. Синтезированные продукты содержали 82–84 % фазы ZrSiO_4 и 16–18 % наноразмерных фаз t-ZrO_2 и m-ZrO_2 . Фаза силиката циркония в обр. 1445 низкоупорядоченная с эффективным размером кристаллитов 10–20 нм, а в обр. 1444 она аналогична кристаллическому циркону со средним размером кристаллитов 75 нм. Облучение ионизирующей радиацией синтетического циркона приводит к формированию в объеме зерен примесных парамагнитных Ti^{3+} ($g_{\parallel} = 1.9270$, $g_{\perp} = 1.9407$), собственных SiO_3^{3-} ($g_z = 2.0056$, $g_y = 2.0022$, $g_x = 2.0002$) и SiO_4^{5-} ($g_{\parallel} = 2.0021$, $g_{\perp} = 2.0007$) - центров, соответствующих их аналогам в кристаллах природного циркона. В высококристаллической синтетике ZrSiO_4 обнаружены также примесные электронные парамагнитные центры с ионами бора ($g_{\parallel} = 1.9810$, $g_{\perp} = 1.9685$) и примесные дырочные парамагнитные центры с $g > 2.00$. Собственные электронно-дырочные центры типа SiO_3^{3-} и SiO_4^{5-} формируются в основном в низкокристаллическом синтетическом силикате циркония. Параметры и температурные особенности спектров ЭПР этих центров указывают на их локализацию в дефектных фрагментах решетки силиката циркония. Данные собственные дефекты могут выступать маркерами разупорядочения структуры циркона.

Ключевые слова: синтез ультрадисперсного циркона, размер кристаллитов, парамагнитные центры, спектры ЭПР, примесные и собственные дефекты.

STRUCTURE AND PARAMAGNETIC CENTERS OF NANODISPERSE SYNTHETIC ZrSiO_4

Lyutov V. P.¹, Riabkov Yu. V.², Kriazhev A. A.¹, Golovataya O. S.³, Shevchuk S. S.¹

¹ IG Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia, ² IC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

³ Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia

Paramagnetic centers generated by the ionizing irradiation in the synthetic nanodisperse zirconium silicate modeling products of zircon destruction was investigated by ESR method. Synthesis of powders of zircon is made on zol-gel to a technique (specimen 1444) or from suspension (sp. 1445) solution of oxychloride of zirconium and silicate of sodium with the subsequent hydrothermal processing and crystallizing annealing at 1050 °C. Diagnostic of the substance was conducted by X-ray fluorescent method, quantitative X-ray phase analysis, infrared and Raman spectroscopy. The synthesized products contained 82–84% phase ZrSiO_4 and 16–18 % of the phases t-ZrO_2 and m-ZrO_2 . A zirconium silicate phase in sp. 1445 is low-ordered with an effective size of crystallites of 10–20 nanometers, determined by modified Sherrer's method, and it is similar to crystal zircon in sp. 1444 with an average the sizes of crystallites of 75 nanometers. Ionizing irradiation of synthetic zircon leads to the formation of impurity-related paramagnetic Ti^{3+} ($g_{\parallel} = 1.9270$, $g_{\perp} = 1.9407$) - and own SiO_3^{3-} ($g_z = 2.0056$, $g_y = 2.0022$, $g_x = 2.0002$) - , SiO_4^{5-} ($g_{\parallel} = 2.0021$, $g_{\perp} = 2.0007$) – centers in grains volume, corresponding to their analogs in natural zircon crystals. Due to the nanodispersion of synthetic zircon, the paramagnetic centers are characterized by the lowered thermal stability. Ti^{4+} ions integrate into the atomic positions of zirconium in equal concentrations independently of the degree of zirconium silicate dispersion. Broadening of the EPR lines of the radiation-induced paramagnetic Ti^{3+} -centers is a measure of crystallinity of the zircon lattice. The highly crystalline ZrSiO_4 synthetics also contained impurity electron paramagnetic centers with boron ions ($g_{\parallel} = 1.9810$, $g_{\perp} = 1.9685$) and unidentified impurity hole paramagnetic centers with $g > 2.00$. Perhaps, boron atoms and other impurity elements are captured in a zircon lattice from the surface at a stage of high-temperature crystallizational annealing with enlargement of initial semi-amorphous ZrSiO_4 nanoparticles.

The own electron-hole SiO_3^{3-} - and SiO_4^{5-} -centers are formed in big concentration in synthetic semi-amorphous silicate of zirconium. The concentration of the radiation-induced centers reduces more than an order of magnitude at increasing the degree of crystallinity of zirconium silicate and the crystallite sizes from 19 to 75 nm. The parameters and temperature features of EPR spectra of SiO_3^{3-} - and SiO_4^{5-} -centers indicate their localization in defective fragments of the zirconium silicate lattice. We think that these own defects are markers of the zircon lattice disordering. Results of our researches confirm the previous conclusions about the possibility of using EPR-characteristics of own defects SiO_3^{3-} and SiO_4^{5-} as "paramagnetic probes" of the structure of damaged natural zircon and its regeneration under thermal influences.

Keywords: sol-gel method of synthesis of ultradisperse zircon, crystallite sizes, paramagnetic centers, EPR spectra, impurity and lattice defects.

Введение

Циркон как ни один другой минерал хорошо изучен на предмет радиационного разрушения кристаллической структуры. Оценка степени повреждений кристаллической решетки минерала является одним из необходимых элементов возрастных датировок на основе акцессорного циркона. В природном цирконе концентрации радиоактивных U и Th обычно низкие, но некоторые кристаллы циркона за миллиарды лет своей истории накопили достаточное количество нарушений для перехода в некристаллическое метамиктное состояние. Наряду с макроскопическими авторадационными нарушениями зерен циркона в его решетке формируются разнообразные точечные дефекты, в том числе парамагнитные центры (ПЦ), связанные с захватом избыточных носителей заряда вакансиями и некоторыми примесными ионами [1, 2, 13, 17]. Изолированные точечные дефекты обычно не считаются центрами формирования аморфных фаз, хотя имеются свидетельства возможности использования собственных электронно-дырочных центров типа SiO_2^- , SiO_3^{3-} , SiO_4^{5-} в качестве «парамагнитных зондов» структуры поврежденного циркона и ее восстановления при термиче-

ских воздействиях [1, 2, 7]. Однако однозначная связь степени структурного разупорядочения с характеристиками парамагнитных центров не установлена.

Наиболее детальные и достоверные сведения о строении разнообразных парамагнитных центров и других спектроскопически активных центров в цирконе получены на основе изучения синтетических кристаллов, допированных различными примесными элементами [2, 10, 13, 17]. В настоящее время многие вопросы взаимосвязи структурных и концентрационных характеристик радиационных повреждений, точечных дефектов со степенью дисперсности минерального вещества и характера его консолидации остаются открытыми. Целью работы является изучение взаимосвязи степени кристалличности решетки с характеристиками парамагнитных центров в синтетическом нанодисперсном силикате циркония, моделирующем продукты де-

золь-гель-методом и методом соосаждения с последующей обработкой в гидротермальных условиях, изложенным в работе [3]. Гель (обр. 1445) и суспензия (обр. 1444) были получены при смешивании растворов оксихлорида циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.1M) и силиката натрия Na_2SiO_3 (0.3M). Значение pH в смешанном растворе поддерживали для образца 1445 в интервале 2.3–2.5 единиц добавлением смеси растворов (0.1 M) щавелевой и соляной кислот (1:1), для образца 1444 в интервале 9–10 единиц – добавлением раствора гидроксида аммония (0.1 M). После стабилизации значений pH системы выдерживали при перемешивании со скоростью 100 об/мин в течение 1 часа (магнитная мешалка MSH-300) и в спокойном состоянии в течение суток. Далее полученные смеси были подвергнуты гидротермальной обработке при 170 °C в течение 20 часов (коэффициент заполнения автоклава – 0.7). Полученные твердые продукты были отделены центрифугированием и просушены в течение 24 часов при 105 °C, измельчены и после прессования подвергнуты кристаллизующему обжигу при 1050 °C в течение 5 часов.

Кристаллохимическое и спектроскопическое исследования продуктов

Синтез ультрадисперсного циркона и методы исследований

Синтез порошков циркона произведен в ИХ Коми НЦ УрО РАН

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения синтетического силиката циркония

Fig. 1. Electron microscope images of synthetic zircon silicate

синтеза выполнены на оборудовании ИГ Коми НЦ УрО РАН. Химический состав определен с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора XRF-1800 и микронзонда на электронных микроскопах VEGA TESCAN и Jeol 6400. Для качественной фазовой диагностики вещества применялись методы ИК (фурье-спектрометр ИнфраЛюм ФТ-02) - и рамановский спектроскопии (ДФС-24, лазерное возбуждение 532.02, 632.85 нм). Количественный рентгенофазовый анализ проведен с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$) и программного пакета PowderCell. Рентгеновские рефлексы ультранизких систем уширены вследствие малой области когерентного рассеяния (эффективного размера кристаллитов) и искажений кристаллической решетки. При лоренцевой форме рефлексов их полуширина Γ (FWHM) определяется суммой двух этих эффектов:

$$\Gamma = \frac{K_{hkl} \cdot \lambda}{D \cdot \cos\theta} + 4 \cdot \frac{\Delta d}{d} \cdot \tan\theta, \quad (1)$$

где K_{hkl} – форм-фактор (≈ 1 , сферические частицы – 0.9), λ – длина волны $\text{CuK}\alpha$ -излучения (0.154 нм), D – размер области когерентного рассеяния, $\Delta d/d$ – параметр микродеформаций (вариации межплоскостных расстояний d), 2θ – брегговский угол. При уширении гауссовой формы формула (1) становится квадратичной. Для компенсации инструментального уширения (b) рефлексов эффективные размеры кристаллитов оценивались по модифицированной формуле Шеррера [11]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\sqrt{\Gamma^2 - b^2 \cos\theta}}. \quad (2)$$

В качестве величины b использованы экспериментальные значения полуширины (Γ) рефлекса (200) ($2\theta \sim 27^\circ$) совершенного кристалла циркона и рефлекса (111) ($2\theta \sim 30^\circ$) поликристалла кубического диоксида циркония, равные 0.150°.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) продуктов синтеза изучался на радиоспектрометре RadioPAN SE/X-2547. При интерпретации спектров использовался программный продукт EasySpin [16]. Для наведения радиационных парамагнитных центров порошки облучались при комнатной темпера-

туре рентгеновскими лучами (УРС-1.0, Fe-антикатод, 50 кВ, 12 мА, 10 часов), а также импульсами электронов длительностью 1 нс с энергией 140 кэВ (ток в импульсе 1000 А, количество импульсов 500) на ускорителе КЛАВИР в ИГГ УрО РАН.

Результаты

Частицы обр. 1445, полученного гидротермальной обработкой суспензии раствора $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SiO_3 , сложены рыхлыми агрегатами в основном таблитчатых, реже удлиненных частичек размером не более 50×300 нм (рис. 1). Вещество обр. 1444, прекурсор которого синтезирован золь-гель-методом, выполнено плотно упакованными изометричными зернами размером 50–250 нм. Кроме основных компонентов (Zr, Si) микронзондовые определения обнаружили в обеих пробах натрия, наследуемый от исходных реагентов (содержание 2–4 вес. % в пересчете на Na_2O), а также следы гафния. Уточненное рентгенофлуоресцентным анализом атомное отношение Hf/Zr составило 0.008.

По данным количественно-

го рентгенофазового анализа, в полученном веществе обеих проб содержится 82–84 % силиката циркония и 16–18 % диоксида циркония (рис. 2). Параметрами элементарной ячейки силиката циркония обр. 1444 являются значения ($a = 0.658 \pm 0.001$, $c = 0.596 \pm 0.001$ нм), характерные для беспримесного циркона [2]. В образце 1444 они немного выше ($a = 0.660 \pm 0.0005$, $c = 0.5975 \pm 0.0007$ нм), возможно за счет захвата дополнительных примесей в условиях высокой температуры обжига. Рентгеновские рефлексы обеих фаз образцов имеют близкую к лоренцевой форму и в различной степени уширены. Угловая зависимость (график Вильямсона – Холла) на врезке (рис. 2) показывает, что уширение рефлексов обр. 1444 изотропно и происходит только за счет размерного фактора ($\Delta d/d \approx 0$). Расчетный эффективный размер кристаллитов по рефлексу (200) ($\Gamma_{(200)} = 0.185^\circ$) и формуле (2) дает значение 75 нм, близкое к размерам частиц на электронно-микроскопическом изображении (рис. 1). Рентгеновские рефлексы силиката циркония обр. 1445 уширены в гораздо большей

Рис. 2. Порошковые дифрактограммы образцов синтетического силиката циркония 1444 и 1445. Для сравнения приведены эталонные дифрактограммы циркона (ZrSiO_4), тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO_2 . На врезке график Вильямсона – Холла уравнения (1)

Fig. 2. X-ray powder patterns of samples of synthetic zircon silicate 1444 and 1445. For comparison, reference patterns of zircon (ZrSiO_4), tetragonal and monoclinic modifications of ZrO_2 are given. Williamson – Hall graph of equation (1) is shown on insert

Рис. 3. Спектры ИК-поглощения (а) и комбинационного рассеяния (б) образцов синтетического циркона 1444 и 1445. Для сравнения приведены спектры эталонных образцов циркона и тетрагонального диоксида циркония

Fig. 3. IR absorption spectra of (a) and Raman (b) samples of synthetic zircon 1444 and 1445. For comparison, the spectra of reference samples of zircon and tetragonal zircon are given

степени ($\Gamma_{(200)} = 0.44^\circ$), а соответствующий график Вильямсона — Холла характеризуется большим разбросом значений, связанным, по-видимому, с анизотропным уширением вследствие таблитчатой формы частиц. В уширении присутствует также вклад вариаций межплоскостных расстояний $\Delta d/d \approx 6\%$. Размерный эффект уширения соответствует эффективному диаметру кристаллитов 10–20 нм, что гораздо меньше значений, полученных по электронно-микроскопическим изображениям. Частицы силиката циркония в обр. 1445 имеют блочное строение.

Различная степень упорядочения синтезированных образцов си-

ликата циркония проявляется также в спектрах ИК-поглощения и комбинационного (рамановского) рассеяния (рис. 3). Положение и форма полос валентных ($910\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($343, 616\text{ см}^{-1}$) колебаний SiO_4 -групп решетки циркона в ИК-спектре обр. 1444 аналогичны регистрируемым у кристаллов природного циркона (рис. 3), но имеется небольшой сдвиг в сторону больших частот полосы 616 см^{-1} и нечеткая фрагментация полосы валентных колебаний SiO_4 -групп. ИК-спектр обр. 1445 относится к дефектной низкоупорядоченной решетке циркона. Высоочастотная полоса деформационных колебаний уширена и сдвинута в сто-

рону высоких частот до 626 см^{-1} . Полоса валентных колебаний ($885\text{--}1055\text{ см}^{-1}$) имеет большую величину расщепления компонент, чем у обр. 1444 и природного циркона. На ИК-спектрах обоих образцов заметны слабые дополнительные полосы $530, 810, 1100\text{ см}^{-1}$. В спектрах комбинационного рассеяния порошков синтетического циркона присутствуют линии как внутренних колебаний SiO_4 -групп ($1009, 975, 439\text{ см}^{-1}$), так и внешних колебаний ($202, 214, 224, 357\text{ см}^{-1}$) с небольшими отклонениями спектрального положения и большей шириной в сравнении с крупнокристаллическим цирконом. Если в эталонном цирконе полуширина линии 1007.8 см^{-1} ассиметричных валентных колебаний SiO_4 составляет 4.4 см^{-1} (без коррекции на аппаратное уширение), то у образца 1444 она имеет значение 6.4 см^{-1} , а у обр. 1445 достигает 8.2 см^{-1} . Максимум линии обр. 1444 приходится на 1008.6 см^{-1} , а в обр. 1445 он сдвинут в сторону низких частот до 1008.0 см^{-1} . Названные сдвиги и уширения полос фононных спектров, появление в них дополнительных компонентов наблюдаются при диспергировании силиката циркония, а также характерны для метамиктных и частично поврежденных цирконов [13, 18].

Наличие в составе обеих проб диоксида циркония прослеживается в виде полосы 740 см^{-1} в спектрах ИК-поглощения и характерных линий этого соединения в рамановских спектрах (рис. 3). В спектре комбинационного рассеяния обр. 1444 кроме интенсивных линий циркона присутствуют линии $146, 269, 315, 455, 600$ и 646 см^{-1} , которые в соответствии с результатами различных исследований относятся к метастабильной тетрагональной модификации диоксида циркония [11, 14] (рис. 3, б). В рамановском спектре обр. 1445 линии сильно уширены, заметны только следы компонентов при $146, 269\text{ см}^{-1}$. На дифрактограммах обоих образцов главные рефлексы фазы диоксида циркония располагаются при углах 2θ ($\text{CuK}\alpha$) $\sim 30, 35, 50$ и 59° . Такой набор рефлексов характерен для кубической модификации диоксида циркония. Однако все рефлексы на дифрактограмме образца 1444, за исключением (111) при $\sim 30^\circ$, расщеплены на пары ($\sim 35^\circ - (110)$ и (002) , $\sim 50^\circ - (112)$ и (200) , $\sim 60^\circ - (102)$ и (211)), а у обр. 1445 имеют ассиметричную

Рис. 4. Наведенные ионизирующим излучением спектры ЭПР образцов синтетического силиката циркония: **а** – спектры через 10 дней после облучения импульсами электронов; **б** – спектры сразу после рентгеновского облучения; **в** и **г** – спектры при 300 и 77 К после 4-месячной выдержки образцов, облученных рентгеновскими лучами.

Fig. 4. Radiation-induced EPR spectra of samples of synthetic silicate zircon: **a** – spectra were recorded 10 days after irradiation of the electron pulses; **б** – spectra recorded immediately after the X-ray irradiation; **в** and **г** – spectra recorded at 300 and 77 K after the 4-month exposure of the samples irradiated with X-rays correspondently

уширенную форму. Такое расщепление рефлексов диоксида циркония используется в качестве маркера его метастабильной тетраэдрической модификации $t\text{-ZrO}_2$ [11]. Дифрактограммы изучаемых образцов вблизи рефлекса (111) $t\text{-ZrO}_2$ содержат также малоинтенсивные дополнительные рефлексы при $2\theta \sim 28$ и 31.5° , относящиеся к моноклинной фазе $m\text{-ZrO}_2$ типа бадделита. Количественное определение соотношения двух выявленных фаз диоксида циркония было проведено по методике [15]. В образце 1444 на тетрагональную фазу приходится 75–80 % диоксида циркония, а в образце 1445 – около 70 %.

Оксид циркония в веществе распределен неравномерно. Основная часть зерен, по данным микрозондовых определений, содержит 92–97 вес. % циркона ($\text{Zr}_{0.992}\text{Hf}_{0.008}\text{SiO}_4$) и 1–4 вес. % оксида циркония ($\text{Zr}_{0.992}\text{Hf}_{0.008}\text{O}_2$). В зернах присутствуют отдельные участки с повышенным (5–7 вес. %) и высоким (15–25 вес. %) содержанием оксида циркония. При этом крупные скопления выделений оксида циркония в большей степени характер-

ны для образца 1445. Известно, что стабильная при нормальных условиях моноклинная фаза диоксида циркония при размерах кристаллитов менее 15–20 нм становится неустойчивой и переходит в тетрагональную фазу [8]. Размеры кристаллитов в образцах 1444 и 1445 тетрагональной фазы диоксида циркона, определенные по формуле (1) по полуширине рефлекса (111), составляют соответственно 37 и 11 нм. Для моноклинной фазы размер кристаллитов, рассчитанный по полуширине рефлекса (11-1), в обоих образцах около 18 нм.

В спектре ЭПР обр. 1445 какие-либо сигналы не обнаружены, в то время как в спектре ЭПР обр. 1444 был зарегистрирован сложный уширенный сигнал ромбического типа с $g_z = 2.25$, $g_y = 2.07$, $g_x = 2.045$. Интенсивность сигнала не изменялась при облучении образца ионизирующей радиацией и обжиге до температуры 300 °С. Вероятно, данный сигнал связан с микропримесями ионов железа, наличие которых объясняет также повышенные в сравнении с обр. 1445 параметры элементарной ячейки силиката цир-

кона в данном образце. В результате облучения рентгеновскими лучами или импульсами электронов в том и другом образце возникли различные парамагнитные центры с $g \approx 2.0$ и эффективным спином S . Качественный состав спектров ЭПР от типа ионизирующей радиации не зависел, высокоэнергетическое облучение электронами не привело к формированию новых дефектов, произошла только ионизация ростовых центров.

После облучения обр. 1444 в спектре ЭПР, записанном при комнатной температуре, появились широкая линия сложной формы с особенностями при $g_z = 2.05$, $g_y = 2.016$, $g_x = 2.005$ (ПЦ1), узкая линия с $g_0 = 2.0027$, $\Delta B_{pp} = 0.1$ мТ (ПЦ2), сигнал аксиального типа с $g_{||} = 1.9810$, $g_{\perp} = 1.9685$ (ПЦ3) (рис. 4). Облучение обр. 1445 вызвало появление в спектре ЭПР только интенсивной узкой линии ПЦ2. При понижении температуры регистрации до 77 К в дополнение к названным сигналам в спектрах ЭПР обоих образцов появляется аксиальный сигнал с $g_{||} = 1.9270$, $g_{\perp} = 1.9407$ (ПЦ4). За несколько дней

Рис. 5. Линии электронно-дырочных центров в спектре ЭПР облученного образца 1445 при 300 и 77 К

Fig. 5. The lineshape of the electron-hole centers in the EPR spectrum of irradiated sp. 1445 at 300 and 77 K, correspondently

хранения облученных образцов при комнатной температуре интенсивность линий ПЦ1, ПЦ2, ПЦ4 снижается примерно вдвое и в дальнейшем изменяется слабо. Значительно большему спаду подвержена интенсивность линии ПЦ3. После хранения в течение года при нормальных условиях все радиационно-наведенные линии в спектрах ЭПР остаются достаточно интенсивными для уверенной регистрации.

Обсуждение результатов

Как видно на рис. 4, синтезированные силикат-циркониевые материалы с примесью диоксида циркония, имеющие существенно различные размерные параметры кристаллитов и степень их кристалличности, отличаются также характеристиками радиационно-наведенных линий в спектрах ЭПР. По имеющимся сведениям о парамагнитных центрах в дисперсном диоксиде циркония [4, 5], наведенные радиацией центры ПЦ2, ПЦ3 и ПЦ4 не могут быть отнесены к примесям тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 , но, как будет показано, имеют аналоги в природных и синтетических кристаллах циркония. Сложная широкая линия ПЦ1 в спектре ЭПР обр. 1444 является суперпозицией нескольких дырочных

парамагнитных центров, которые могут под действием ионизирующей радиации формироваться в объеме и приповерхностных участках зерен как циркона, так и диоксида циркония. Однако при сходных составах и характеристиках диоксида циркония в двух образцах ПЦ1 зарегистрированы только в образце 1444 с хорошо окристаллизованной фазой циркона. Поэтому возможно, что ПЦ1-центры все-таки относятся к кремнекислородным дефектам в объеме решетки силикат-циркониевой фазы. При ступенчатом обжиге (10 мин) разрушение ПЦ1 начинается уже при 120 °С и полностью заканчивается при 270 °С. В ходе обжига низкополевая часть спектра ПЦ1 меняет свою форму, что говорит о полицентровом характере данного сигнала.

Линии ЭПР ПЦ3- и ПЦ4-центров располагаются в области сигналов от различных центров на переходных d1-ионах (Zr^{3+} , Hf^{3+} , Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} и др.) в позициях четырехвалентных ионов циркония или кремния решетки циркона. Низкотемпературный сигнал ПЦ4 соответствует хорошо известному в кристаллах циркона стабильному парамагнитному центру $d^1 Ti^{3+}$, который образуется в поле ионизирующей радиации при захвате электронов ионами Ti^{4+} , локализован-

ными в позициях Zr^{4+} решетки минерала [9]. Измеренные величины g-факторов ПЦ4-центра в пределах погрешности совпадают с опубликованными прецизионными данными для $d^1 Ti^{3+}$ -центра ($g_{\parallel} = 1.92683$, $g_{\perp} = 1.94067$) в совершенных кристаллах циркона.

Значения g-факторов ПЦ3, зарегистрированного только в обр. 1444, совпадают с таковыми у $d^1 Ru^{7+}/Li^{+}$ -центра, обнаруженного в кристаллах синтетического циркона [2, стр. 19]. Очевидно, что в порошковом спектре у $d^1 Ru^{7+}/Li^{+}$ -центра интенсивность компонентов сверхтонкой структуры (СТС) от магнитных изотопов рутения (^{99}Ru , 12.8 %, $I = 5/2$, $A = 0.4-1.7$ мТ; ^{101}Ru (17 %, $I = 5/2$, $A = 2-3$ мТ) будет очень малой в сравнении с компонентом четного изотопа рутения. На фоне основных компонентов ПЦ3 действительно заметны очень слабые следы СТС с похожим расщеплением. Лигандная СТС (ССТС) от изотопа 7Li (92.6 %, $I = 3/2$, 0.05 мТ) не будет разрешена при наблюдаемой ширине линий порошкового спектра (~ 0.1 мТ). В итоге ожидаемый порошковый спектр ЭПР Ru^{7+}/Li^{+} -центра адекватно опишет основной контур сигнала ПЦ3 ($g_{\parallel} = 1.9810$, $g_{\perp} = 1.9685$), что, собственно, и подтверждается компьютерным моделированием. Наличие примесей рутения в номинально чистом цирконе в работе [2] было объяснено использованием платиновых тиглей для его синтеза. При получении дисперсных порошков такие тигли нами не использовались. Н. С. Лис [12] обнаружил и интерпретировал два парамагнитных центра в кристаллах циркона, допированных бором. Это неидентифицированный немагнитный d^1 -ион, в ближайшем окружении которого имеется один или два атома бора. Метастабильный при комнатной температуре центр с одним атомом бора характеризуется очень малой величиной ССТС (^{11}B , 80.2%, $I = 3/2$, $A = 0.017-0.064$ мТ) и g-факторами, идентичными для ПЦ3 и $d^1 Ru^{7+}/Li^{+}$. Следы линий СТС (^{11}B , $A = 0.4-0.5$ мТ) ПЦ3 могут быть связаны с наличием небольшого количества второй нестабильной разновидности центров с двумя ионами бора в ближайшем окружении. По-видимому, приведенное в [2] описание очень необычного Ru^{7+}/Li^{+} -центра может трактоваться как

суперпозиция центров с одним и двумя атомами бора, что, однако, отрицается в [12].

Наличие примесных парамагнитных центров ПЦ3 и ПЦ4 в синтезированных образцах нанодисперсного силиката циркония, очевидно, связано с присутствием микропримесей переходных элементов металлов и бора в исходных материалах синтеза. Простейший по структуре центр $d^1 Ti^{3+}$ обнаружен в обоих образцах, причем в равной концентрации. При этом ширина линии $g_{\perp} = 1.941$ $d^1 Ti^{3+}$ -центра в спектре ЭПР низкоупорядоченного обр. 1445 примерно вдвое больше, чем в спектре обр. 1444 с относительно совершенными и крупными кристаллитами циркона. В противоположность Ti-центрам примесный центр с дополнительными ионами бора выявлен только в обр. 1445, синтезированном золь-гель-методом. Возможно, атомы бора захватываются в решетку циркона с поверхности на стадии высокотемпературного кристаллизационного обжига с укрупнением исходных полуаморфных наночастиц силиката циркония.

Изотропная линия с $g_0 = 2.0027$ регистрируется в спектрах ЭПР различных углеродных материалов. Во многих случаях ее появление после облучения дисперсных минеральных матриц связывают с загрязняющими примесями углеродистого вещества [6]. При низких температурах форма линии этого сигнала сильно не изменяется. При комнатной температуре линия ЭПР ПЦ2-центров ($g_0 = 2.0027$) в синтетическом силикате циркония слегка асимметрична, с небольшим осложнением на высокополюсовом крыле. При понижении температуры регистрации спектра ЭПР до 77 К линия преобразуется в сигнал «ромбического» типа с особенностями $g = 2.0056, 2.0020, 2.0006$ (рис. 5). Специальные количественные измерения показали, что интегральная интенсивность сигнала возрастает примерно в 4 раза при понижении температуры регистрации от 300 до 77 К. Это значение соответствует закону Кюри, согласно которому интенсивность линии ЭПР обратно пропорциональна абсолютной температуре (300 К/77 К ≈ 3.9). Таким образом, изотропная линия ЭПР с $g_0 = 2.0027$ при комнатной температуре и ромбический

низкотемпературный сигнал относятся к одному ПЦ2-центру. Парамагнитный центр с аналогичными значениями g -факторов и температурным поведением ранее был обнаружен в некоторых синтетических номинально чистых цирконах, выращенных гидротермальным методом [2, стр. 25–26]. При низкой температуре основные детали спектра ЭПР ПЦ2-центров воспроизводятся ромбической формой с $g_z = 2.0056, g_y = 2.0022, g_x = 2.0002, \Delta B_{pp} = 0.2$ мТ, $L/G = 0.3$, с небольшой примесью аксиального сигнала с $g_{\parallel} = 2.0021, g_{\perp} = 2.0007, \Delta B_{pp} = 0.13$ мТ, $L/G = 0.2$. Данные значения g -факторов характерны соответственно для SiO_3^{3-} - и SiO_4^{5-} -центров в кристаллах циркона.

В пределе быстрых хаотических переориентаций магнитных осей SiO_3^{3-} -центра ожидаемое значение g -фактора изотропной линии будет равным наблюдаемому значению в спектре ЭПР при комнатной температуре: $g_0 = (2.0056 + 2.0022 + 2.0002)/3 = 2.0027$. Возможно, данные центры слабо связаны в решетке циркона, локализованы в ее дефектных или приповерхностных участках и могут совершать быстрые (в сравнении с периодом колебаний (10^{-10} с) СВЧ радиоспектрометра) тепловые переориентации. Измеренная после рентгеновского облучения суммарная концентрация этих центров в низкоупорядоченном обр. 1445 более чем на порядок выше, чем в хорошо окристаллизованном обр. 1444 ($2-4$ и $0.1-0.15 \cdot 10^{16}$ спин/грамм соответственно). Термический распад SiO_3^{3-} - и SiO_4^{5-} -центров в обоих образцах обратим, повторное облучение их восстанавливает. В обр. 1444 эти центры стабильны до 200 °С, а при 250 °С (15 мин) полностью исчезают. В образце 1445 низкоупорядоченного циркона распад центров начинается уже при 110 °С, но также завершается при 250 °С.

Заключение

Согласно рентгеноструктурным данным, синтезированные материалы обладают размерными характеристиками кристаллитов силиката циркония, близкими к нижнему (обр. 1445, 10–20 нм) и верхнему (обр. 1444, 75 нм) пределам классических наноиндивидов минерального вещества (5–

100 нм). Дополнительные фазы диоксида циркония имеют меньшие эффективные размеры кристаллитов. Нанокристаллиты циркона обр. 1445, полученные гидротермальной обработкой и кристаллизующим обжигом суспензии раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и Na_2SiO_3 , обладают низкой степенью кристалличности, в то время как частицы силиката циркония обр. 1444, прекурсора которого получен золь-гель-методом, демонстрируют структурные спектроскопические характеристики, аналогичные кристаллическому циркону.

Облучение ионизирующей радиацией синтетического ультрадисперсного циркона приводит к формированию в объеме зерен обычных для циркона парамагнитных Ti^{3+} -, SiO_3^{3-} - и SiO_4^{5-} -центров, со спектроскопическими особенностями, связанными с наноразмерностью его индивидов. Высокая степень дисперсности вещества снижает термическую стабильность парамагнитных дефектов вследствие их эффективного взаимодействия с приповерхностными носителями заряда. Независимо от степени дисперсности силиката циркония ионы Ti^{4+} в равных концентрациях встраиваются в атомные позиции циркония. По величине уширения линий ЭПР радиационно-наведенных парамагнитных Ti^{3+} -центров можно судить о степени кристалличности решетки циркона. В высококристаллическом образце, синтезированном золь-гель-методом, обнаружены также примесные парамагнитные центры с ионами бора и примесные дырочные парамагнитные центры с $g > 2.00$. Возможно, атомы бора и другие примесные элементы захватываются в решетку циркона с поверхности на стадии высокотемпературного кристаллизационного обжига с укрупнением полуаморфных наночастиц силиката циркония.

Обнаружено, что собственные электронно-дырочные центры типа SiO_3^{3-} и SiO_4^{5-} формируются в больших концентрациях в низкокристаллическом силикате циркония. Параметры и температурные особенности спектров ЭПР указывают на локализацию SiO_3^{3-} и SiO_4^{5-} -центров в дефектных фрагментах решетки силиката циркония. Мы полагаем, что данные собственные дефекты являются маркерами разупорядочения структуры

решетки циркона. Результаты наших исследований подтверждают предшествующие заключения о возможности использования ЭПР-характеристик собственных дефектов SiO_3^{3-} и SiO_4^{5-} в качестве «парамагнитных зондов» структуры по-

врежденного природного циркона и ее восстановления при термических воздействиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 15-11-5-33 «Развитие инновационных технологий с целью эффективно-

го и комплексного использования минерального сырья и получения новых материалов на минеральной основе».

Литература

1. Вотяков С. Л., Щапова Ю. В., Хиллер В. В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования / Под ред. Н. П. Юшкина. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. 336 с.
2. Краснобаев А. А., Вотяков С. Л., Крохалев В. Я. Спектроскопия цирконов: свойства, геологические приложения. М.: Наука, 1988. 150 с.
3. Кривцов И. В., Илькаева М. В., Хайнаков С. А., Авдин В. В. Синтез монодисперсных порошков аморфного циркона // Вестник ЮУрГУ, 2012. № 24. С. 93–95.
4. Лютеев В. П., Бугаева А. Ю., Рябков Ю. И., Головатая О. С. Структура и парамагнитные центры ультрадисперсного диоксида циркония // Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2014. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2014. С. 102–104.
5. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов: Справочник / М. В. Власова, Н. Г. Казакей, А. М. Калиниченко, А. С. Литовченко. Киев: Наукова думка, 1987. 718 с.
6. Ройцин А. Б., Маевский В. М. Электронный парамагнитный резонанс поверхности твердых тел // Успехи физических наук. 1989. Т. 159. Вып. 2. С. 297–333.
7. Щапова Ю. В., Вотяков С. Л., Лютеев В. П. Особенности радиационно-поврежденных цирконов по данным ЭПР // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 10. С. 24–27.
8. Arantes T. M., Mambrini G. P., Stroppa D. G., Leite E. R., Longo E., Ramirez A. J., Camargo E. R. Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process // J. Nanopart. Res., 2010. V. 12. P. 3105–3110. DOI 10.1007/s11051-010-9906-5.
9. Claridge R. F. C., McGavin D. G., Tennant W. C. 10 K electron paramagnetic resonance of d1 Ti^{3+}

centre in x-irradiated zircon (zirconium silicate) // J. Phys.: Condens. Matter., 1995. V. 7. P. 9040–9060.

10. Ewing R. C., Meldrum A., Wang L., Weber W. J., Corrales L. R. Radiation effects in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. Hanchar J. M., Hoskin P. W. O. Washington: The Mineralogical Society of America, 2003. V. 53. P. 387–425.

11. Ghosh A., Suri A. K., Pandey M., Thomas S., Rama Mohan T. R., Rao B. T. Nanocrystalline zirconia-yttria system – a Raman study // Materials Letters, 2006. V. 60. P. 1170–1173.

12. Lees N. S. EPR crystallography; studies of defect centres in single crystals. PhD Thesis, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand. 2001. 217 с.

13. Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plotze M. Spectroscopic methods applied to zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. Hanchar J. M., Hoskin P. W. O. Washington: The Mineralogical Society of America, 2003. V. 53. P. 427–467.

14. Purohit R. D., Saha S., Tyagi A. K. Combustion synthesis of nanocrystalline ZrO_2 powder: XRD, Raman spectroscopy and TEM studies // Materials Science and Engineering, 2006. V. B130. P. 57–60.

15. Sahu H. R., Rao G. R. Characterization of combustion synthesized zirconia powder by UV-vis, IR and other techniques // Bull. Mater. Sci., 2000. V. 23, No. 5. P. 349–354.

16. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // J. Magn. Reson. 2006. V. 178(1). P. 42–55.

17. Tennant W. C., Claridge R. F. C., Walsby C. J. Point defects in crystalline zircon (zirconium silicate), ZrSiO_4 : electron paramagnetic resonance studies // Phys. Chem. Minerals, 2004. V. 31. P. 203–223.

18. Zhang M., Salje K. H. Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state // J. Phys.: Condens. Matter, 2001. V. 13. P. 3057–3071.

References

1. Votyakov S. L., Schapova Yu. V., Hiller V. V. *Kristallohimiya i fizika radiatsionno-termicheskikh effektiv v ryade U-Th-soderzhaschih mineralov kak osnova dlya ih himicheskogo mikrozonдового datirovaniya* (Crystal chemistry and physics of radiation-therma effects in U-Th minerals as basis for chemical microprobe dating). Editor Yushkin N. P. Ekaterinburg, IGG Uro RAN, 2011, 336 pp.
2. Krasnobaev A. A., Votyakov S. L., Krohalev V. Ya. *Spektroskopiya tsirkonov: svoystva, geologicheskie prilozheniya* (Spectroscopy of zircons: properties, geological application). Moscow, Nauka, 1988, 150 pp.
3. Krivtsov I. V., Ilkaeva M. V., Hainakov S. A., Avdin V. V. *Sintez monodispersnyh poroshkov amorfного tsirkona* (Synthesis of monodispersal powders of amorphous zircon) Vestnik YuUrGU, 2012, No. 24, pp. 93–95.
4. Lyutov V. P., Bugaeva A. Yu., Ryabkov Yu. I., Golovataya O. S. *Struktura i paramagnitnye tsentry ultradispersного dioksida tsirkoniya* (Structure and paramagnetic properties of ultradispersive zircon dioxide). Kristallohimiya, rentgenografiya i spektroskopiya mineralov - 2014. Ekaterinburg, IGG Uro RAN, 2014, pp. 102–104.
5. Radiospektroskopicheskie svoystva neorganicheskikh materialov (Radiospectroscopic properties of non-organic materials). Reference book. Vlasova M. V., Kakazei N. G., Kalinichenko A. M., Litovchenko A. S. Kiev, Naukova Dumka, 1987, 718 pp.
6. Roitsin A. B., Maevskii V. M. *Elektronnyi paramagnitnyi rezonans poverhnosti tverdyh tel* (Electronic paramagnetic resonance of solid body surface). Uspеhi fizicheskikh nauk, 1989, V. 159, No. 2, pp. 297–333.
7. Schapova Yu. V., Votyakov S. L., Lyutov V. P. *Osobennosti radiatsionno-povrezhdennyh tsirkonov po dannym EPR* (Properties of radiation-damaged zircons according to EPR). Vestnik of Institute of Geology KSC UB RAS, No. 10, pp. 24–27.

8. Arantes T. M., Mambrini G. P., Stroppa D. G., Leite E. R., Longo E., Ramirez A. J., Camargo E. R. Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process. *J. Nanopart. Res.*, 2010. V. 12. pp. 3105–3110. DOI 10.1007/s11051-010-9906-5.
9. Claridge R. F. C., McGavin D. G., Tennant W. C. 10 K electron paramagnetic resonance of d1 Ti³⁺ centre in x-irradiated zircon (zirconium silicate). *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1995. V. 7, pp. 9040–9060.
10. Ewing R. C., Meldrum A., Wang L., Weber W. J., Corrales L. R. Radiation effects in zircon. *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Eds. Hancher J. M., Hoskin P. W. O. Washington: The Mineralogical Society of America, 2003, V. 53, pp. 387–425.
11. Ghosh A., Suri A. K., Pandey M., Thomas S., Rama Mohan T. R., Rao B. T. Nanocrystalline zirconia-yttria system – a Raman study. *Materials Letters*, 2006, V. 60, pp. 1170–1173.
12. Lees N. S. EPR crystallography; studies of defect centres in single crystals. PhD Thesis, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand. 2001, 217 pp.
13. Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plotze M. Spectroscopic methods applied to zircon. *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Eds. Hancher J. M., Hoskin P. W. O. Washington: The Mineralogical Society of America, 2003, V. 53, pp. 427–467.
14. Purohit R. D., Saha S., Tyagi A. K. Combustion synthesis of nanocrystalline ZrO₂ powder: XRD, Raman spectroscopy and TEM studies. *Materials Science and Engineering*, 2006, V. B130, pp. 57–60.
15. Sahu H. R., Rao G. R. Characterization of combustion synthesized zirconia powder by UV-vis, IR and other techniques. *Bull. Mater. Sci.*, 2000. V. 23, No. 5, pp. 349–354.
16. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.*, 2006, V. 178(1), pp. 42–55.
17. Tennant W. C., Claridge R. F. C., Walsby C. J. Point defects in crystalline zircon (zirconium silicate), ZrSiO₄: electron paramagnetic resonance studies. *Phys. Chem. Minerals*, 2004, V. 31, pp. 203–223.
18. Zhang M., Salje K. H. Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, V. 13, pp. 3057–3071.

Рецензент к. ф.-м. н Ю. В. Щапова