

УДК 549.61:530

Л.С. Дерский, А.Л. Лариков

**РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СТАНДАРТА ЦИРКОНА**

С помощью радиоспектроскопических методов проведено исследование сверточного стандарта циркона для датирования уран-свинцовым методом. Совокупность радиоспектроскопических методов дает возможность более детально изучить физико-химические характеристики стандартного образца циркона и оценить степень его метамиктности.

E-mail: cuba@igmof.gov.ua; larikov@igmof.gov.ua

Введение. В результате исследования природных образцов циркона различного генезиса было показано, что их радиоспектроскопические и рентгеновские характеристики качественно отражают степень проявления авторадикационных нарушений кристаллической структуры [3]. В связи с этим возникла необходимость в эталонном образце, с которым можно сравнивать в дальнейшем радиоспектроскопические характеристики других образцов циркона. В качестве такого эталона был выбран стандартный образец циркона (СТЦ), который по радиоспектроскопическим характеристикам соответствовал всем требованиям к эталонному образцу для радиоспектроскопических исследований, т. е. при наличии всех характерных радиационных повреждений он может быть отнесен к образцам с высокой степенью кристалличности [3]. Кроме того он был достаточно полно минералогически изучен.

СТЦ был подготовлен в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины и используется для датирования цирконов с применением уран-свинцового метода. Геологическая привязка и состав гранита, из которого был выделен циркон, изучены и детально описаны Е.Н. Бартницким, Е.В. Бибиковой и др. [1].

Для исследования были отобраны призматические столбчатые кристаллы циркона с совершенной огранкой, слабоокрашенные в бледно-розовые и сиреневатые тона и с сильным алмазным блеском.

Для исследования радиоспектроскопическими методами были выделены три монофракции циркона: 0,5—0,3, 0,2—0,1, 0,1—0,07 мм. В свою очередь, монофракция разделена по магнитной восприимчивости на электромагнитную и неэлектромагнитную с помощью электромагнитного однороликового сепаратора (38-Т-СЭМ). В данной статье авторами проанализированы результаты изучения немагнитных монофракций трех указанных размеров с целью исключения влияния магнитной фазы на радиоспектроскопические свойства образцов.

Методика исследования. Монофракции циркона изучены с помощью методов электронного парамагнитного, протонного магнитного и ядерного магнитного резонанса (ЭПР, ПМР, ЯМР), а также рентгеноструктурного метода.

Эта работа проводилась на серийном спектрометре ЭПР ERS-231 (Германия), в трехсантиметровом диапазоне ($\lambda = 3$ см) с рабочей частотой 9,3 ГГц при 300 К. Исследованы навески порошкообразного циркона весом 10 мг трех монофракций (1 — 0,5÷0,3; 2 — 0,2÷0,1; 3 — 0,1÷0,07 мм). ЭПР-исследования проводились в стандартном режиме записи E_1' -цен-

© Л.С. Дерский, А.Л. Лариков, 2009

Таблица 1. Главные значения g -тензоров центров 1—4, показанных на рис. 1

Центр	g_x	g_y	g_z
SiO_2^-	$1,9921 \pm 0,0005$	$2,0056 \pm 0,0005$	$1,9957 \pm 0,0005$
SiO_3^{3-}	$2,0055 \pm 0,0005$	$2,0010 \pm 0,0005$	$1,9993 \pm 0,0005$
O^-	$2,0033 \pm 0,0005$	$2,0076 \pm 0,0005$	$2,0168 \pm 0,0005$
SiO_4^{5-}	$g_{\parallel} = 2,0020 \pm 0,0005$	$g_{\perp} = 2,0007 \pm 0,0005$	

Таблица 2. Относительные концентрации парамагнитных центров в СТЦ

Монофракция СТЦ, мм	Парамагнитные центры, концентрация		
	$\text{SiO}_3^{3-} + \text{SiO}_4^{5-}$	O^-	SiO_2^-
0,5—0,3	$3,25 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$
0,2—0,1	$3,72 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$
0,1—0,07	$4,34 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$

тров в кварце ($P = 0,2$ мВт, $f_m = 100$ кГц, $H_M = 0,2 \cdot 10^{-4}$ Тл). В качестве внутреннего эталона использована примесь Mn^{2+} в кристалле MgO .

ЯМР-исследования проводились на ЯМР-спектрометре *CXP-200 Bruker* при комнатной

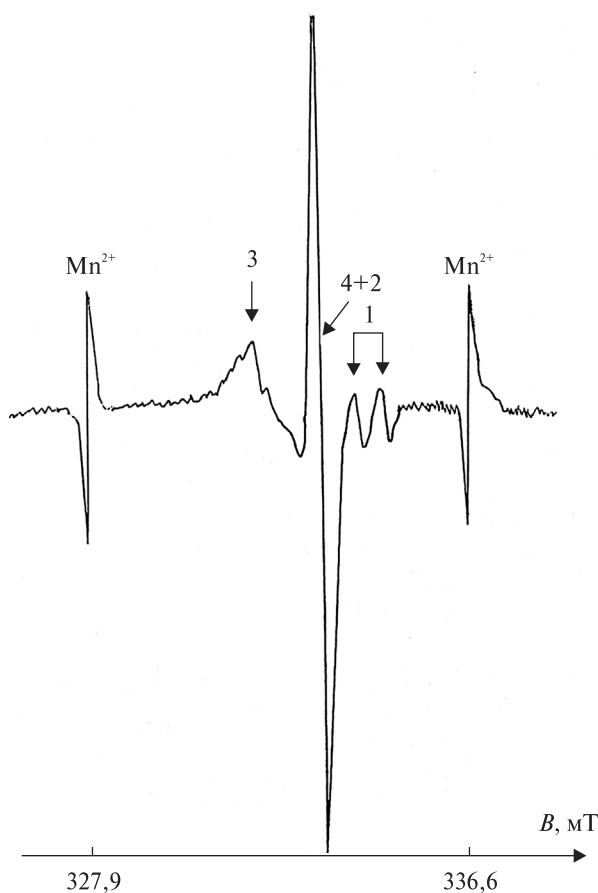


Рис. 1. Вид спектра ЭПР (СТЦ)

температуре ($T = 300$ К), навеска образца была такой же, как и для ЭПР-исследований. Спектры ЯМР ^{29}Si записаны на импульсном радиоспектрометре с Фурье-преобразованием *CXP-200* ($\nu = 39,73$ МГц). Спектры ядер кремния ^{29}Si , а также спектры кросс-поляризации записывались в режиме ЯМР высокого разрешения при вращении под магическим углом, со скоростью вращения образца 3500 c^{-1} . Условия получения спектров кросс-поляризации $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ описаны в работе [5]. Кроме того, на спектрометре *CXP-200* при частоте $\nu_0 = 200,13$ МГц записаны спектры ^1H . Шкалу химического сдвига согласовали по внутреннему стандарту — тетраметилсилан (ТМС). Химический сдвиг выражается в единицах δ , м. д.

Спектр ПМР записывался на стандартном спектрометре РЯ-2301 при комнатной температуре ($T = 300$ К), частоте $\nu = 16,0$ МГц. Вес образца составлял 500 ± 1 мг. При исследовании методом ПМР была изучена только одна монофракция (0,1—0,07 мм неэлектромагнитная).

Кроме комплексного радиоспектроскопического изучения СТЦ проводилось его рентгеноструктурное исследование с помощью порошкового метода. Образец снимался на рентгеновской установке ДРОН-3 на фильтрованном медном излучении ($\text{Cu-K}\alpha$, Ni-фильтр). Этим же методом исследовалась монофракция (0,1—0,07 мм), подвергнутая термическому отжигу. Исследуемый образец ИГМР-1 отжигался в печи СЛОУ-1 при $T = 1000 \pm 10$ °С.

Пробы взвешивались на лабораторных весах марки ВЛР-200.

Экспериментальные результаты. Полученный ЭПР-спектр изучаемого циркона усложнен из-за наложения разных центров друг на друга. На рис. 1 показан спектр для монофракции (0,1—0,07 мм), на котором цифрами 1—4 обозначены центры, соответствующие порядковым номерам в табл. 1, где приведены главные значения g -тензоров центров 1—4.

Изученные спектры образцов циркона трех размерных фракций оказались идентичными

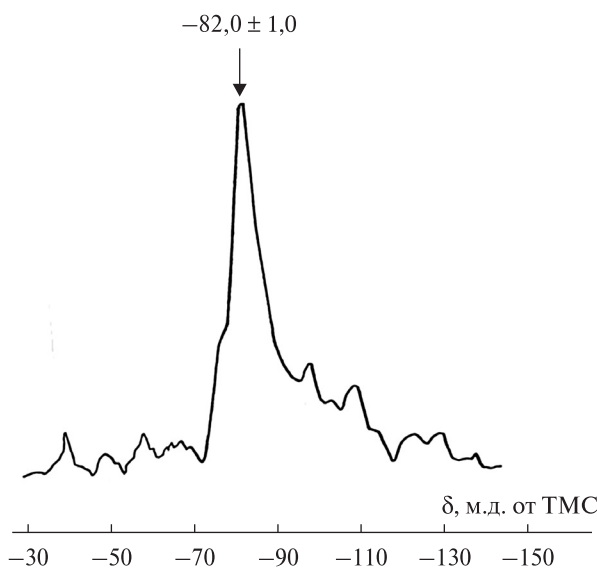


Рис. 2. Вид спектра ЯМР на ядрах ²⁹Si

по внешнему виду. Однако концентрация парамагнитных центров в разных монофракциях была разной, что отражено в табл. 2.

На ЭПР-спектре присутствуют компоненты, относящиеся к электронно-дырочному центру O⁻ и ион-радикалам SiO₂⁻, SiO₃³⁻ и SiO₄⁵⁻. Парамагнитный центр SiO₃³⁻ связан с захватом неспаренного электрона вакансией в SiO₄-тетраэдре, что может быть объяснено радиоактивным распадом урана, SiO₂⁻-центр связан с дивакансией кислорода в SiO₄-тетраэдре. Стабилизация радикала SiO₄⁵⁻ связана, возможно, с присутствием таких компенсаторов, как Li, Na, K в междоузельных положениях, и этот центр наблюдается в образцах, подвергшихся сильному воздействию радиации. Все описанные ион-радикалы (SiO₃³⁻, SiO₂⁻ и SiO₄⁵⁻) являются результатом авторадикационных процессов. Парамагнитные центры SiO₂⁻, SiO₃³⁻ и SiO₄⁵⁻ хорошо описаны в работах [3, 4]. Из литературных источников известно, что дырочный центр O⁻ локализован на ионе кислорода из ближайшего окружения иттрия [2].

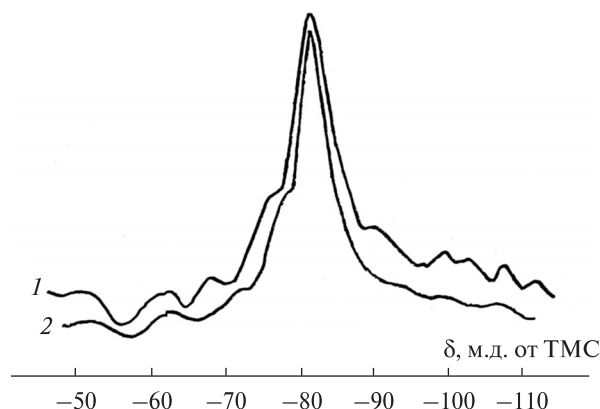


Рис. 3. Спектр ЯМР на ядрах ²⁹Si: а — исходный, б — отоженный

Он возникает при одновременном вхождении Y³⁺ в две соседние циркониевые позиции.

Температурная зависимость перечисленных парамагнитных центров описана в работах [2, 5]. Количественное определение концентраций парамагнитных центров SiO₃³⁻ и SiO₄⁵⁻ было затруднено. И только исследование температурной зависимости и зависимости сигнала от мощности СВЧ поля однозначно показали, что центры SiO₃³⁻ и SiO₄⁵⁻ накладываются друг на друга.

Кроме описанных выше парамагнитных центров в спектре ЭПР присутствовали линии центров Ti³⁺, Gd³⁺ и V⁴⁺ с g-факторами 1,996, 1,9918 и 1,9699 соответственно, хорошо изученные и описанные в [7].

В спектрах ЯМР (рис. 2) на ядрах ²⁹Si изучаемого циркона (СТЦ) присутствовала узкая линия ($\Delta\nu_{1/2} = 4$ м. д.) со сдвигом $-82,0 \pm 1,0$ м. д. относительно тетраметилсилана [6]. В изучаемом спектре ширина линии характерна для кристаллических силикатов, а ее положение соответствует значениям сдвига для силикатов с изолированными тетраэдрами, что позволяет интерпретировать эту линию как сигнал кристаллического циркона. В результате отжига образца при $T = 1000$ °С ши-

Таблица 3. ЭПР, ЯМР характеристики и концентрация U и Th в СТЦ

Монофракция, мм	Парамагнитные центры, усл. ед.			ЯМР ²⁹ Si, усл. ед.		Степень кристаллическости	Содержание, %	
	SiO ₄ ⁵⁺ + SiO ₃ ³⁻	O ⁻	SiO ₂ ⁻	Коэффициент			U	Th
				V-узкая линия	V-широкая линия			
0,5—0,3	3,25 ± 0,05	0,61 ± 0,01	0,32 ± 0,01	90 ± 5	10 ± 2	90 ± 1	0,0277	0,0085
0,2—0,1	3,72 ± 0,05	0,64 ± 0,01	0,38 ± 0,01	85 ± 5	15 ± 2	90 ± 1	0,0277	0,0088
0,1—0,01	4,34 ± 0,05	0,62 ± 0,01	0,34 ± 0,01	82 ± 5	18 ± 2	88 ± 1	0,0274	0,0091

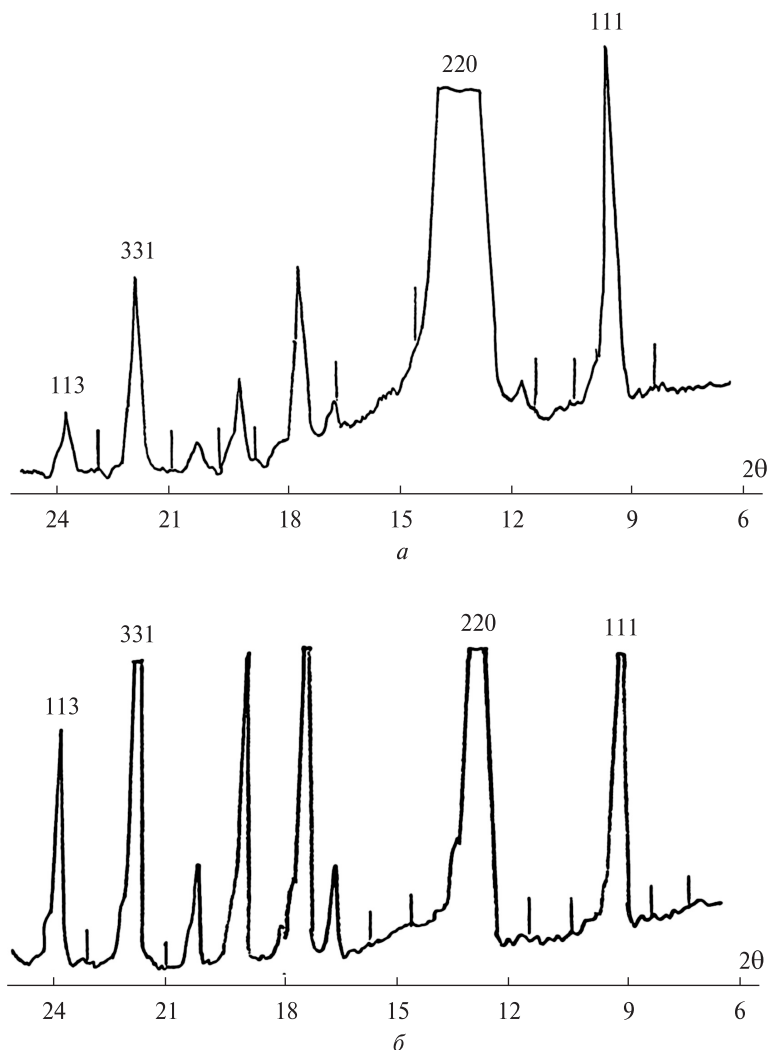


Рис. 4. Спектр рентгенограммы (СТЦ): *a* — исходный, *б* — отожженный при 1000 °С

рина узкой компоненты ЯМР-спектра ^{29}Si уменьшилась до $\Delta\nu_{1/2} = 3,5$ м. д. при том же значении химического сдвига, что свидетельствует о том, что исследуемый образец не абсолютно кристаллический, в нем присутствует 10–12 % аморфной или метамиктной фазы (рис. 3).

Физико-химические характеристики изучаемого образца приведены в табл. 3. Коэффициенты *V*-узкая и *V*-широкая, приведенные в табл. 3, соответствуют процентной доле узкой и широкой линий в интегральной интенсивности спектра ЯМР.

Кроме того, исследованы ЯМР-спектры ^1H . Различие спектров по монофракциям в данном диапазоне степеней кристалличности не наблюдалось, возможно, из-за парамагнитного уширения.

На рис. 4 приведены дифрактограммы порошкообразного циркона до (*a*) и после (*б*) высокотемпературного отжига ($T = 1000$ °С). Заметны существенные изменения дифрактограммы в процессе отжига исследуемого образца: на рентгенограмме интенсивность и количество линий циркона увеличились. Этот эффект, как мы предполагаем, произошел за счет отжига радиационных дефектов и структурных остаточных искажений в изучаемом образце.

Выводы. Исследуемый образец СТЦ по всем параметрам оказался пригодным как внутренний эталонный образец с высокой степенью кристалличности. Рентгеноструктурное исследование СТЦ в сочетании с методами ЭПР, ЯМР и термическим отжигом показало, что образец не является 100 %-м кристаллическим

объектом. Однако его радиоспектроскопические характеристики могут служить ориентиром при поиске новых стандартных образцов для геохронологии и других областей, где один из критериев качества стандарта — низкая степень радиационных повреждений.

Кроме характерных электронно-дырочных центров SiO^- , SiO_3^{3-} , O^- и SiO_4^{5-} были зафик-

сированы примесные центры Ti^{3+} , Gd^{3+} и V^{4+} , что делает образец СТЦ пригодным в качестве внутреннего стандарта для исследования образцов циркона различного генезиса. Дальнейшее изучение цирконов с применением методов ЭПР, ЯМР и ПМР позволит создать каталог радиоспектроскопических характеристик цирконов.

1. Бартницкий Е.Н., Бибикова Е.В., Верхогляд В.М. и др. ИГМР-1 — Международный стандарт циркона для уран-свинцовых изотопных исследований // Геохимия и рудообразование. — 1995. — Вып. 21. — С. 164—167.
2. Гайнулина Н.М., Евграфова Л.А., Низамутдинов Н.М., Винокуров В.М. ЭПР электронно-дырочных центров в кристаллах циркона // Физика минералов. — Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1971. — С. 3—13.
3. Калинин А.М., Прошко В.Я., Дерский Л.С. и др. О метамиктности циркона по данным радиоспектроскопии // Минерал. журн. — 1990. — 12, № 2. — С. 38—43.
4. Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохмалев В.Я. Спектроскопия цирконов. Свойства, геологические приложения. — М.: Наука, 1988. — 150 с.
5. Матяш И.В., Брик А.Б., Дерский Л.С. и др. Характеристики авторадационных дефектов в цирконе по ЭПР порошкообразных образцов // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 3. — С. 8—10.
6. Мяги М.Я., Самосок А.В., Тамак М.Х. и др. Исследования структуры силикатов и цеолитов методом ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{29}Si в твердой фазе // Докл. АН СССР. — 1981. — 262, № 5. — С. 1169—1174.
7. Abdel-Monem A.A., Abdel-Razek Y.A., Hassan G.M. et al. ESR Spectra of Silicate Minerals: A Search For New Dosimetric Materials // The Second All-African IRPA Regional Radiation Protection Congress, 22—26 April 2007. — Ismailia Egypt. — P. 75—83.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины, Киев

Поступила 01.07.2009

РЕЗЮМЕ. За допомогою радіоспектроскопічних методів проведено дослідження порівняльного стандарту циркону для датування за уран-свинцевим методом. Сукупність радіоспектроскопічних методів дає змогу детальніше вивчити фізико-хімічні характеристики стандартного зразку циркону й оцінити ступінь його метамікстості.

SUMMARY. Testing zircon standard STZ for uranium-lead dating was investigated by a set of radio-spectroscopic methods. This gives a possibility to study the standard in detail, to learn its physical-chemical characteristics of zircon standard sample and to estimate the degree of its metamict state.