

ЭПР ЦЕНТРЫ  $O_2^{3-}$ ,  $E_1'$  И D-ЦЕНТР В МАЛАКОНЕ**Дерский Л.С. (cuba@igmof.gov.ua)**

Институт геохимии минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАНУ

EPR-CENTERS  $O_2^{3-}$ ,  $E_1'$  AND D-CENTER IN MALACON**Dersky L.S. (cuba@igmof.gov.ua)**

N. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Formation of National Academy of Sciences of Ukraine

Методы радиоспектроскопии, а именно ЭПР (электронно-парамагнитный резонанс) приемлем для решения задач в минералогии, геохимии и геологии (Алексеев, 1987). Роль ЭПР заключается в определении содержания парамагнитных примесей в диамагнитных минералах. Он позволяет определять ионы различных элементов в позиции внедрения или замещения, валентное состояние иона и измерять концентрацию парамагнитной примеси. ЭПР применим, в частности, к ионам переходных групп железа, палладия, платины, редких земель и актиноидов. Природные вещества (минералы) содержат микропримеси ионов, обладающих парамагнетизмом. При этом возникает потребность исследовать различные валентные состояния этих микропримесей, а также изоморфизм, состав растворов и их термохимические условия кристаллизации.

Многие исследователи изучили методом ЭПР электронно-дырочные центры циркона ( $ZrSiO_4$ ), которые присущи данному минералу (Краснобаев, 1988). Этот минерал широко представлен во всех типах геологических образований: в изверженных, осадочных и метаморфических породах. Циркон в природе существует в двух разновидностях – кристаллической и метамиктной (аморфной). В литературе вторая разновидность описана как метамиктное состояние циркона (Липова, 1972). Метамиктность – это когда кристаллы минералов при сохранении первоначального внешнего облика полностью или частично разрушены и переходят из структурно упорядоченного кристаллического вещества в стеклоподобное (аморфное). При этом в результате альфа-бомбардировки радиоактивными элементами изнутри кристалла разрушается его кристаллическая структура, а при нагревании метамиктные минералы становятся кристаллическими. В результате метамиктности малакона образовалось несколько фаз – фаза циркона ( $ZrSiO_4$ ), фаза  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ . В настоящее время есть множество противоречивых точек зрения на происхождение метамиктности в минералах (Руденко, 1968).

Исследовалась разновидность циркона – малакон. Исследователи, которые занимались цирконом и его разновидностью выделили несколько отличий. Малакон имеет повышенное содержание урана, тория и редкоземельных элементов. Малакон изучался на стандартном

трехсантиметровом спектрометре ЭПР. Измерения проводились при комнатной температуре ( $T=300\text{K}$ ), навеска образца составляла 50 мг. Спектр ЭПР изучаемого малакона отличался набором парамагнитных центров, которые не характерны для стандартного циркона СТЦ (Дерский, 2009). Так на спектре ЭПР в изучаемом образце зарегистрированы электронно-дырочные центры (ЭДЦ) кварцевого типа. Параметры  $g$ -тензора в изучаемом минерале и параметры  $g$ -тензора в кварце немного различны (Бершов, 1978). Маленькая разница в радиоспектроскопических параметрах объясняется тем, что мы зафиксировали аморфную фазу  $\text{SiO}_2$  в малаконе. На спектре наблюдаются сигналы от D-центра,  $\text{O}_2^{3-}$  с компенсатором ( $\text{H}^+$ ) и  $\text{E}_1'$ -центра. ЭПР-параметры этих центров таковы: для D-центра ( $g=2,050\pm 0,0005$ ),  $\text{O}_2^{3-}$  с компенсатором ( $\text{H}^+$ ) ( $g=2,0310\pm 0,0005$ ) и  $\text{E}_1'$ -центра ( $g=2,0018\pm 0,0005$ ). Приведенные данные относятся к низкополювым компонентам  $g$ -тензора. Высокополювые компоненты всех центров близки друг другу. Из полученных результатов следует, что в изучаемой пробе малакона находится фаза  $\text{SiO}_2$ . Модель D-центра не установлена. Второй центр  $\text{O}_2^{3-}$  с компенсатором ( $\text{H}^+$ ) представляет собой дефектный тетраэдр  $\text{SiO}_4$  с дивакансией ионов кислорода. Модель  $\text{E}_1'$ -центра является вакансией кислорода в кремнекислородном тетраэдре, захватившей электрон. Все описанные парамагнитные центры в изучаемом образце имеют радиационное происхождение. Параметры  $\text{E}_1'$ -центра в малаконе несколько отличаются от параметров этого центра в кварце. Это различие можно объяснить тем, что фаза  $\text{SiO}_2$  в изучаемом образце аморфная или рентгеноаморфная и линии спектра ЭПР значительно уширены. В таблице 1 приведены радиоспектроскопические характеристики электронно-дырочных центров в малаконе и кварце.

Таблица

Радиоспектроскопические характеристики ЭДЦ малакона и кварца

№ п/п	Значение $g$ -тензора			Название центра
	$g_1$	$g_2$	$g_3$	
1.	2,0019	2,0078	$2,0500\pm 0,0005$	D-центр в малаконе
2.	2,0024	2,0076	2,0494	D-центр в кварце
3.	2,0019	2,0078	$2,0310\pm 0,0005$	$\text{O}_2^{3-} (\text{H}^+)$ в малаконе
4.	2,0021	2,0074	2,0295	$\text{O}_2^{3-} (\text{H}^+)$ в кварце
5.	2,0004	2,0005	$2,0018 \pm 0005$	$\text{E}_1'$ -центр в малаконе
6.	2,0002	2,0004	2,0017	$\text{E}_1'$ -центр в кварце

Из полученных данных следует, что авторадикация вызывает в структуре малакона образование значительного числа парамагнитных дефектов кварцевого типа. Прежде всего, это относится к центру  $\text{E}_1'$  в малаконе. Надежным критерием наличия кварцевой фазы является D-центр, который присутствует в малаконе, и его ЭПР-параметры совпадают с параметрами кварца. В результате метамиктности изучаемого минерала образовалась достаточно большое количество фазы  $\text{SiO}_2$ . в малаконе. Рентгеноструктурный анализ данного образца показал, что малакон полностью рентгеноаморфный.

И на фоне слабых рефлексов цирконовой фазы присутствовали рефлексы от фазы  $\text{SiO}_2$ . В нашем случае рефлексов от фазы  $\text{ZrO}_2$  на рентгенограмме не наблюдалось.

*Алексеев Б.Ф., Белоногов А.М., Богачев Ю.В. и др.* Магнитный резонанс при изучении природных образований. Л.: Недра, 1987. с. 192.

*Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В.* Новый стабильный радиационный центр в кварце // Изв. АН. СССР, Сер. геол., 1978. №11, стр. 106-116.

*Дерский Л.С., Ларионов А.Л.* Радиоспектроскопические характеристики стандарта циркона // Мин. журнал. 2009. т. 31, №4, стр. 83-87.

*Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я.* Спектроскопия цирконов. Свойства, геологические приложения М.: Наука, 1988. с. 150.

*Липова И.М.* Природа метамиктных цирконов. М.: Атомиздат, 1972. с. 160.

*Руденко С.А.* Явление метамиктного распада минералов и его место в процессах минералообразования // Записки Всесоз. минерал. общес-ва. 1968. Вторая серия, вып. 5, стр. 565-570.