

С. Л. Вотяков, В. Н. Быков, Д. Р. Борисов,
Г. Г. Кориневская, А. А. Краснобаев

**О ВЛИЯНИИ МЕТАМИКТНОГО СОСТОЯНИЯ
ЦИРКОНОВ НА ИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ,
ЛАЗЕРО- И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ**

S. L. Votyakov, V. N. Bykov, D. R. Borisov,
G. G. Korinevskaya, A. A. Krasnobaev

**INFLUENCE OF DEGREE OF METAMICTIZATION IN ZIRCON
ON THEIR VIBRATIONAL SPECTRA, LAZER-
AND X-RAY LUMINESCENCE**

Zircons of different degrees of metamictization were studied by infrared and Raman spectroscopy, lazer- and X-ray luminescence. Processes of recrystallization of metamicting samples zircons at annealing were investigated. Influence of degree of metamictization on vibrational spectra and luminescence of zircons were established.

Проблема интерпретации механизмов образования и природы метамиктного состояния цирконов, несмотря на длительную историю исследования, остается актуальной и на сегодняшний день. Для решения этой проблемы привлекались разнообразные физические методы исследования, в том числе инфракрасная и люминесцентная спектроскопия [3—6]. Указывалось, что процесс метамиктизации приводит к уменьшению яркости люминесценции как примесных ионов РЗЭ, так и собственных центров. Рассматривалось влияние метамиктности на положение, ширины и относительные интенсивности инфракрасных полос, связанных с различными типами колебаний структурообразующих и примесных группировок (в частности, ОН-групп и др.). В целом, можно говорить, что ИК спектроскопия является достаточно чувствительным методом исследования метамиктного состояния и процессов рекристаллизации цирконов при термообработках. Высококристаллические природные и синтетические разности неоднократно были объектом исследования и методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) [1, 7, 8, 11]. Из числа публикаций по спектроскопии КР метамиктных цирконов

нам известна лишь работа [10], в которой указывалось на значительное уширение линии КР при метамиктизации цирконов.

Выполненное в настоящей работе сравнительное исследование КР и ИК спектров синтетических и природных цирконов, существенно различных по возрасту и степени метамиктности, а также серии образцов, рекристаллизованных в лабораторных условиях, расширяет возможности применения колебательной спектроскопии к анализу метамиктного состояния. Исследованные разности охватывали пределы от высококристаллических до разупорядоченных, высокометамиктных. Используемая нами экспериментальная техника (аргоновый лазер в качестве источника возбуждения спектров КР) позволяла одновременно со спектрами комбинационного рассеяния получать спектр лазеролюминесценции РЗЭ ионов-примесей, типичных для цирконов. Подобный подход, как нам представляется, весьма перспективен при сопоставлении люминесцентных свойств ионов TR^{3+} в образцах разной степени метамиктности. Представляет интерес и разработка методик сравнительного анализа цирконов на основе изучения их люминесценции при лазерном и рентгеновском возбуждении.

Спектры комбинационного рассеяния цирконов получены на спектрометре ДФС-24 при возбуждении аргоновым лазером ЛГН-503 (линия 488 нм, мощность 1 Вт). Регистрация осуществлялась методом счета фотонов при спектральной ширине щели 2 см^{-1} . Инфракрасные спектры были получены на спектрометре SPECORD-75 IR. Образцы наносились на окна КВг в виде спиртовой суспензии. Спектры рентгенолюминесценции получены на установке, включающей монохроматор МДР-2, рентгеновский аппарат УРС-55 для облучения образцов (трубка БСВ-2-Си) и схему фотоэлектрической регистрации свечения. Математическая обработка полученных спектров проводилась с помощью программы Peakfit.

Степень метамиктности образцов определялась по методике [9]. Рекристаллизация цирконов проводилась при их отжиге на воздухе в интервале температур от $150 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ длительностью 30 мин.

На ИК спектрах всех исследованных цирконов наблюдались типичные для этого минерала полосы поглощения [2]; положение максимумов основных полос ($710, 880, 725, 880, 735, 880 \text{ см}^{-1}$), а также их ширины несколько варьируют по образцам: максимумы — в пределах $3\text{—}5 \text{ см}^{-1}$, ширины — в пределах $1.5\text{—}2 \text{ см}^{-1}$. Корреляция положения максимумов и ширины полос со-

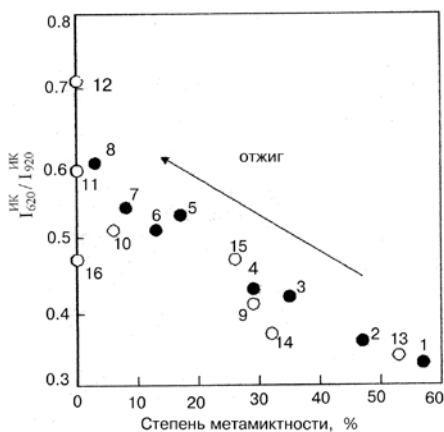


Рис. 1. Зависимость соотношения интенсивностей ИК полос поглощения 620 и 920 см^{-1} от степени метамиктности цирконов.

1—8 — К618д, Бердяушский массив (1 — исходное состояние, 2 — после отжига при 150 °С, 3 — 510 °С, 4 — 630 °С, 5 — 730 °С, 6 — 950 °С, 7 — 1160 °С, 8 — 1250 °С); 9, 10, 14, 15 — К1034Г, К1033Г, К443д, К449д, Ильменогорский массив; 11 — К1137, Салдинский массив; 12 — Мир, кимберлитовая трубка

Мир; 13 — К1110, Тараташский массив; 16 — Арх, кимберлитоподобные породы северо-востока Русской платформы

Стрелкой здесь и далее обозначено направление изменения свойств образца при увеличении температуры его отжига

степенью метамиктности образцов не прослеживается. Напротив, отношение интенсивностей полос, связанных с деформационными (620 см^{-1}) и валентными (920 см^{-1}) колебаниями SiO_4 -тетраэдров, значимо уменьшается с ростом степени метамиктности образцов (рис. 1). Подобная эмпирическая закономерность отмечалась нами и ранее [6], однако интерпретировать ее кристаллохимически не удастся. Заметим, что на рис. 1 процесс термической рекристаллизации высокометамиктного циркона Бердяушского массива демонстрируется весьма наглядно. Причем некоторое увеличение отношения интенсивностей полос 620 и 920 см^{-1} происходит уже после отжига образца при минимальной температуре 150 °С.

Спектры комбинационного рассеяния исследованных цирконов приведены на рис. 2. Спектр циркона трубки Мир является типичным спектром высококристаллического циркона [1, 7, 10]. Полосы 1015 и 985 см^{-1} (колебания типа B_{1g} и A_{2u} , соответственно) обусловлены валентными антисимметричными колебаниями тетраэдров SiO_4 , полоса 443 (A_{1g}) — деформационными колебаниями кремнекислородных тетраэдров. Полосы 365 , 230 и 212 см^{-1} (все типа E_g) связаны с колебаниями решетки. В спектрах остальных цирконов прослеживаются эти же линии, однако, в сильно метамиктных разновидях их ширина увеличивается до 30 см^{-1} .

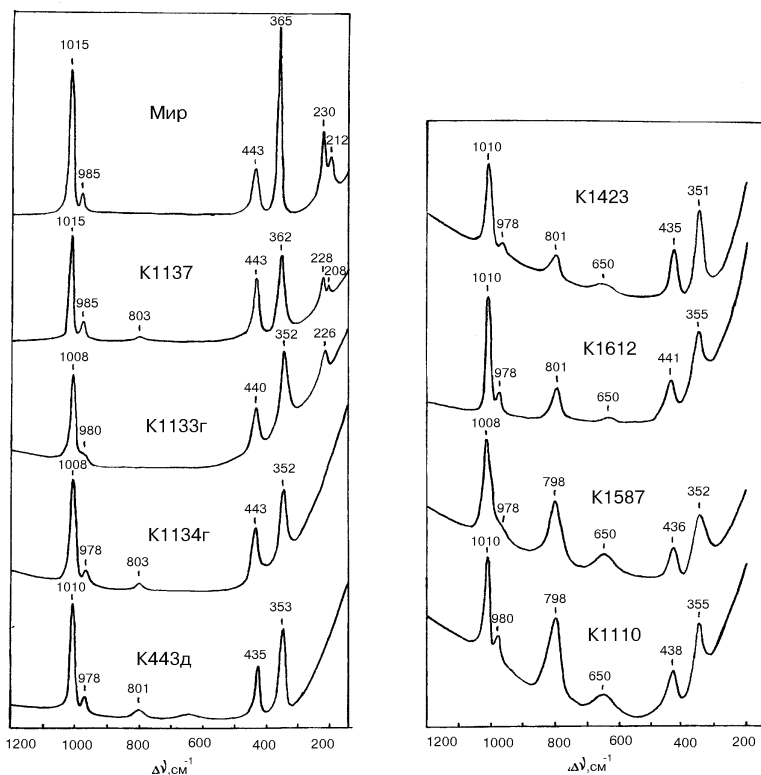


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния цирконов.
Образцы K1423, K1612, K1587 из Тараташского массива

Кроме того, в спектрах КР частично или сильно метамиктизированных цирконов наблюдаются дополнительные полосы в области 800 и 650 cm^{-1} , причем их интенсивность по отношению к характерным линиям КР циркона (в частности с максимумом 1010 cm^{-1}) с ростом степени метамиктности образцов возрастает. В работе [8] сообщалось о наблюдении новой полосы с максимумом в области 800 cm^{-1} , однако, интерпретация последней авторами не приводилась. В дальнейшем [7] было сделано предположение, что наиболее вероятным является примесное происхождение этой полосы.

Очевидно, что появление полос 800 и 650 cm^{-1} в спектрах КР цирконов связано с их метамиктизацией. В связи с этим нами были изучены изменения спектров КР метамиктного циркона

Бердяушского массива при отжиге (рис. 3). По данным ИК спектроскопии, оптическим исследованиям и результатам определения степени метамиктности химическим методом было установлено, что при отжиге этот образец хорошо восстанавливает свою кристаллическую структуру. Из рис. 3 видно, что в исходном образце наблюдались две дополнительные полосы с максимумом в области 800 и 650 см^{-1} . Полоса 650 см^{-1} исчезает при отжиге при температуре 500 $^{\circ}\text{C}$, а полоса 800 см^{-1} — при 610 $^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры происходит сужение линий, разрешается полоса 980 см^{-1} , и спектр КР образца, отожженного при температуре 1250 $^{\circ}\text{C}$, в области валентных и деформационных

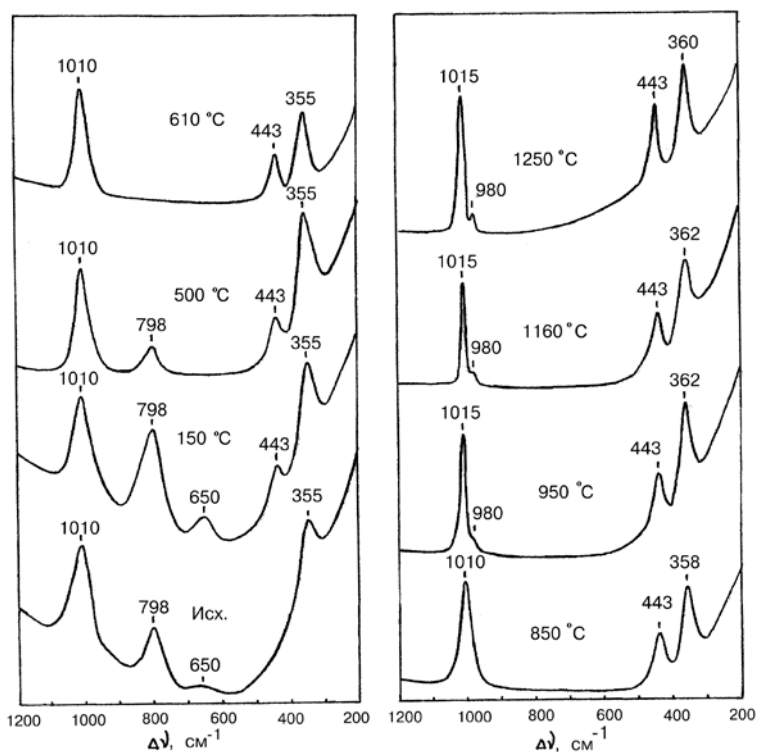


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния циркона К618д в зависимости от температуры отжига.

Цифры на спектрах обозначают температуру отжига в $^{\circ}\text{C}$

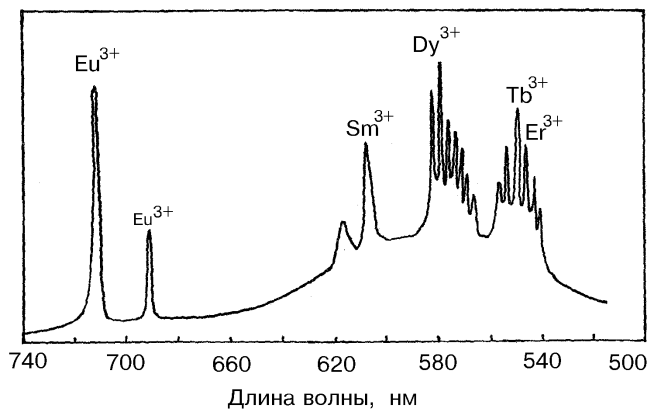


Рис. 4. Спектр лазеролуминесценции циркона K1033г.

колебаний SiO_4 -тетраэдров практически совпадает с таковым у цирконов с совершенной кристаллической структурой.

Лазерная линия 488 нм, использованная нами для возбуждения спектров комбинационного рассеяния, приводит к появлению практически у всех природных цирконов ряда групп узких линий, расположенных в области 535—545, 570—585, 6000—620, 660 и 700 нм, а также широкой полосы в желтой области спектра. Отмеченная полоса и группы узких линий обусловлены появлением люминесценции при возбуждении лазером. На рис. 4 в качестве примера приведен зарегистрированный спектр лазеролуминесценции (ЛЛ) циркона K1033г. Исследование синтетических цирконов, активизированных различными ионами РЗЭ, позволило сопоставить отмеченные группы узких линий с лазеролуминесценцией примесных ионов Er^{3+} (540—550 нм), Tb^{3+} (540—560 нм), Dy^{3+} (560—580 нм), Sm^{3+} (600—620 нм), Eu^{3+} (680—720 нм) соответственно. Природа широкой полосы в желтой области спектра в условиях лазерного возбуждения достаточно сложная, она была проанализирована в работе [3].

Яркость люминесценции ионов TR^{3+} в цирконе определяется суперпозиционным действием целого ряда факторов, среди которых два основных — концентрация ионов РЗЭ и степень деформации матрицы при метамиктизации. Последний фактор приводит к снижению локальной симметрии позиции примесных ионов РЗЭ, вплоть до их перехода в неструктурное состояние.

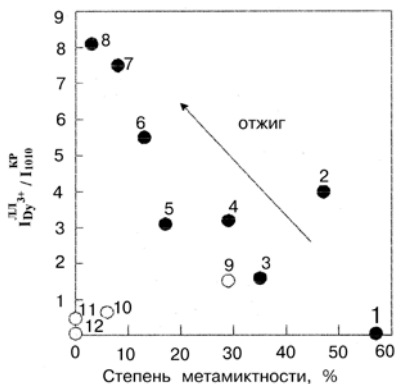
Яркость люминесценции зависит также от тона и насыщенности окраски образцов, наличия включений, иными словами их макроскопической дефектности. Для сопоставления свечения РЗЭ в образцах, характеризующихся разной степенью микроскопической дефектности, нами предлагается использовать относительные параметры, равные интенсивности линии ЛЛ ионов РЗЭ, нормированные на интенсивность одной из линий в спектре КР. На рис. 5 приведены полученные таким образом данные для линии ЛЛ 575 нм от иона Dy^{3+} и линии КР 1010 см^{-1} , связанной с полносимметричными колебаниями SiO_4 -тетраэдра матрицы циркона. Заметим, что интенсивности обеих линий были получены в условиях одного эксперимента, что значительно снижает погрешность определения значений относительного параметра яркости ЛЛ РЗЭ, обусловленного пробоподготовкой, нестабильностями работы лазера возбуждения и др.

Анализируя диаграмму, приведенную на рис. 5, можно сказать, что изученные высококристаллические разности (из трубки Мир, из Салдинского комплекса) характеризуются низкой относительной яркостью иона Dy^{3+} в матрице, ее практической стерильностью. Вся серия термически рекристаллизованных образцов располагается вдоль одной линии, причем при увеличении температуры отжига относительная яркость свечения иона Dy^{3+} возрастает. Рост яркости связан, на наш взгляд, с упорядочением примесных ионов Dy^{3+} по регулярным позициям структуры.

Представляется, что аналогичные серии других рекристаллизованных цирконов, по-видимому, образуют самостоятельные тренды. Таким образом, каждому образцу можно сопоставить свой тренд изменения яркости в процессе его рекристаллизации, и тем самым выделить влияние двух независимых факторов,

Рис. 5. Отношение интенсивностей лазеролуминесценции иона Dy^{3+} и полосы 1010 см^{-1} в спектрах КР в зависимости от степени метаамиктности цирконов.

Цифры на этом рисунке и далее обозначают те же образцы, что и на рис. 1



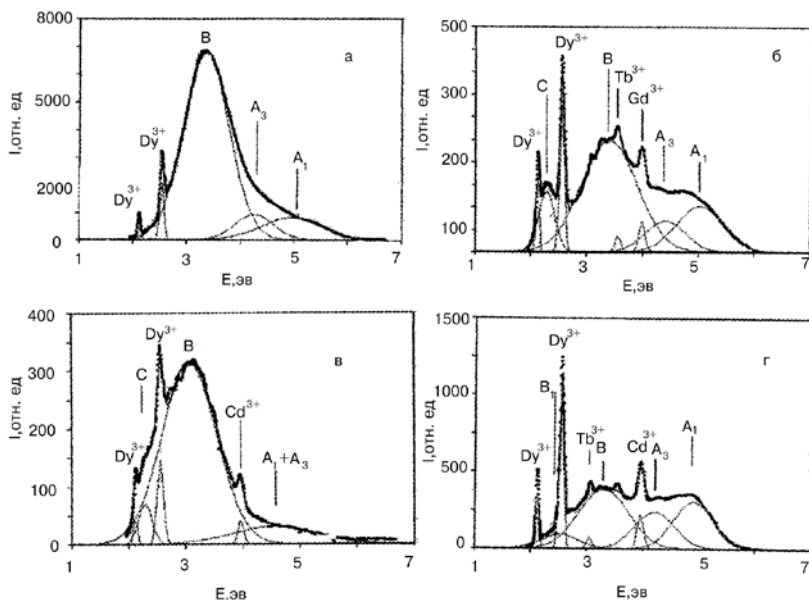


Рис. 6. Спектры рентгенолюминесценции и их разложение на индивидуальные компоненты гауссовой формы для цирконов Мир (а), K1137 (б), K618д (в), K618д (г) после отжига при 1150 °С.

влияющих на интенсивность свечения: степень метамиктности и содержание ионов Dy^{3+} , что позволяет проводить оценку доли структурного и неструктурного вхождения ионов РЗЭ.

Типичные спектры РЛ цирконов разной степени метамиктности приведены на рис. 6. Видно, что они являются суперпозицией нескольких широких полос и ряда узких линий. Ранее [3, 6] в цирконах наблюдались подобные (как по составу полос, так и по интегральной яркости) сложные спектры РЛ. Наблюдаемые узкие линии на основе сопоставления с синтетическими цирконами, активизированными РЗЭ, могут быть соотнесены с различными f-f переходами ионов Dy^{3+} , Gd^{3+} и др. Интенсивности линий иона TR^{3+} существенно варьируют по образцам. На рис. 7а представлена зависимость интенсивности свечения Dy^{3+} в спектрах РЛ от степени метамиктности образцов. Из рисунка видно, что все образцы образуют единую серию, т. е. вне зависимости от содержания в них Dy^{3+} фактором, определяющим яркость его свечения при рентгеновском возбуждении, является степень метамиктности образцов. Эта зависимость существенно отличается от таковой, построенной по данным ЛЛ иона Dy^{3+} (см. рис. 5) и,

на наш взгляд, данные лезеролюминесценции Dy^{3+} , нормированные на интенсивности КР линий, более корректно позволяют проводить сопоставление содержания ионов Dy^{3+} в цирконах разного генезиса (разной степени метамиктности).

Кроме узких линий на спектрах РЛ изученных цирконов (рис. 6) наблюдалось несколько широких полос. Сохраняя введенные в работе [6] обозначения центров люминесценции (ЦЛ А, В, С) нами выделяются те же три основных группы широких полос в УФ (3.9—5.1 эВ), в ближней УФ и сине-зеленой (2.5—3.5 эВ), а также желтой (2.1—2.4 эВ) областях спектра. Напомним предложенные ранее [6] модели основных ЦЛ: А1, А3 — дефектные циркониевые узлы, ассоциированные с примесными ионами фосфора в позиции кремния или со щелочным катионом в междоузлии; В, В1 — примесные ионы титана в позиции циркония без изменения ее симметрии и с ее понижением, соответственно; С — дефектные $[SiO_4]^{3-}$ и $[SiO_2]^-$ группировки, обусловленные моно- и дивакансиями кислорода.

Обращают на себя внимание различия в положении максимума для двух ЦЛ (В и А3) в кристаллических и метамиктных разностях: в последних — максимум сдвинут в длинноволновую область на 0.3—0.4 эВ. При отжиге метамиктных цирконов максимумы полос А3 и В сдвигаются в коротковолновую область, приближаясь к таковым в кристаллических разностях. Исходя из моделей ЦЛ, можно предположить, что влияние процесса метамиктизации на положение максимумов полос ЦЛ В и А3 является следствием искажения в метамиктных цирконах второй и более удаленных координационных сфер примесного иона титана и дефектного циркониевого узла, соответственно.

Относительный вклад всех перечисленных выше полос значимо варьирует по образцам разной степени метамиктности, интенсивности полос изменяются также в процессе термической рекристаллизации образцов (рис. 7). Интенсивности двух ЦЛ А3 и В, как и описанная выше интенсивность ЦЛ Dy^{3+} , с ростом степени метамиктности образцов монотонно уменьшается, причем все образцы на соответствующих диаграммах располагаются вдоль одной линии. Таким образом, степень метамиктности является доминирующим фактором, определяющим яркости отмеченных выше ЦЛ на спектрах РЛ; различия по содержанию ЦЛ в образцах разного генезиса нивелированы.

Для других ЦЛ зависимости интенсивности от степени метамиктности носят более сложный характер. Так ЦЛ В1 наблюда-

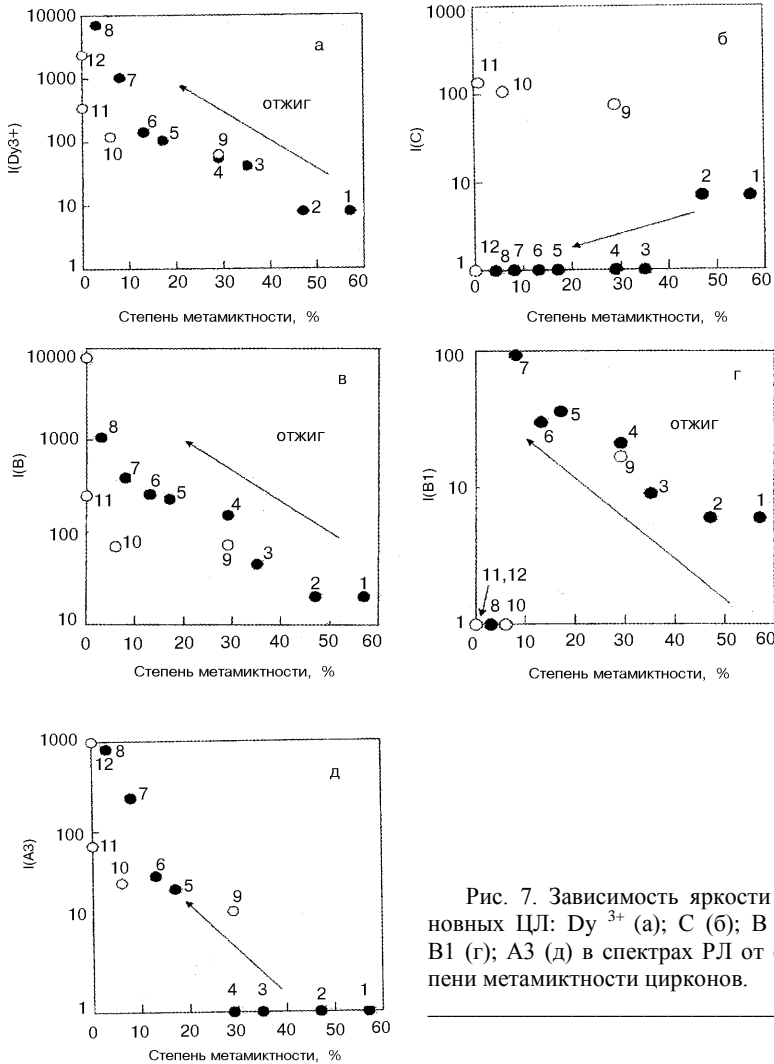


Рис. 7. Зависимость яркости основных ЦЛ: Dy³⁺ (а); С (б); В (в); В1 (г); А3 (д) в спектрах РЛ от степени метамиктности цирконов.

ется только в образцах, степень метамиктности которых превышает 5—10 %, в кристаллических разностях он не наблюдается, т. е. в них примесные ионы титана локализуются преимущественно в позициях циркония без изменения их симметрии. Из рис. 5г видно, что в исходном состоянии метамиктных образцов интенсивность ЦЛ В1 мала. При их рекристаллизации в области темпе-

ратур до 1160 °С интенсивность его свечения возрастает, т. е. содержание ионов титана в дефектных узлах значительно возрастает. При последующем отжиге при 1250 °С центр пропадает, по-видимому, при этом симметрия дефектных узлов повышается до регулярной, и ЦЛ В1 преобразуется в ЦЛ В.

ЦЛ С наблюдается во всех исходных образцах, кроме циркона Мир из кимберлитов, при отжиге интенсивность центра уменьшается и после 510 °С центр практически не наблюдается. Исчезновение центра связано с распадом дефектных $[\text{SiO}_3]^{3-}$ и $[\text{SiO}_2]^-$ группировок, обусловленных моно- и дивакансиями кислорода.

Выводы

1. Впервые в едином эксперименте наблюдались спектры комбинационного рассеяния и лазеролюминесценции ионов РЗЭ в цирконах различной степени кристалличности, что позволило провести нормировку яркостей свечения РЗЭ с целью сравнительного анализа образцов. Показано, что метамиктизация цирконов приводит к появлению ряда дополнительных линий на спектрах КР и уширению основных линий.
2. Показано, что степень метамиктности является основным фактором, определяющим яркости рентгенолюминесценции примесных ионов РЗЭ и ряда собственных широкополосных ЦЛ.
3. Рассмотрено влияние процесса рекристаллизации метамиктного циркона на его КР, ИК и люминесцентные спектры в условиях лазерного и рентгеновского возбуждения. Показано, что соотношение интенсивностей линий в колебательных спектрах, а также рост яркости свечения ионов РЗЭ и собственных центров В и А3 в спектрах РЛ коррелируют с ростом кристалличности образцов. Установлено, что тренды изменения относительной яркости ЛЛ иона Dy^{3+} при рекристаллизации можно использовать для оценок доли его структурного и неструктурного вхождения.

Работа выполнена в рамках программы «Университеты России — фундаментальные исследования»

Литература

1. Алехина Л. Г., Ахманова Л. А., Кондратов О. И., Тобелко К. И. Об исследовании изоморфизма методом колебательной спектроскопии на примере циркона // *Геохимия*. 1973. № 1. С. 105—115.

2. *Болдырев А. И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. 198 с.
3. *Гафт Л. М., Жукова В. А., Рассулов В. А., Раков Л. Т.* Природа фотолюминесценции циркона // Минералогический журнал. 1986. Т. 8. № 4. С. 74—79.
4. *Ильиченко Е. А., Коржинская В. С.* О гидроксилах в синтетических и природных цирконах // Минералогический журнал. 1993. Т. 15. № 2. С. 36—39.
5. *Ильиченко Е. А., Геворкьян С. В., Мицкевич Н. Ю.* Конституционные особенности цирконов из пород Украинского щита по данным ИК-спектроскопии // Минералогический журнал. 1988. Т. 10 № 4. С. 78—83.
6. *Краснобаев А. А., Вотяков С. Л., Крохалев В. Я.* Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.
7. *Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Маженов Н. А.* Резонансные взаимодействия локализованных вибраторов в кристаллах типа АВО4: колебательные спектры кристаллов со структурой цирконаксенотима // Колебания окисных решеток. Л.: Наука, 1980. С. 72—99.
8. *Маженов Н. А., Миргородский А. П., Лазарев А. Н.* Резонансное расщепление частот внутренних колебаний сложного аниона в кристалле циркона $ZrSiO_4$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1979. Т. 15. № 3. С. 495—504.
9. *Полежаев Ю. М.* Количественное определение степени метамиктности цирконов // Записки ВМО. 1974. Ч. 103. вып. 2. С. 278—281.
10. *Nasdala L., Irmer G., Wolf D.* The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study // Europ. J. Miner. 1995. V. 7. P. 471—478.
11. *Syme R. W. G., Lockwood D. J. and Kerr H. J.* Raman spectrum of synthetic zircon ($ZrSiO_4$) and thorite ($ThSiO_4$) // J. Phys. C: Solid State Phys., 1977. V. 10. P. 1335—1348.