

УДК [549.6+543.429.22]:666.3

ПРИМЕСНЫЕ ИОНЫ Mn^{2+} И Fe^{3+} КАК ПАРНЫЕ СПИНОВЫЕ МЕТКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ФИЛЛОСИЛИКАТАХ МЕТОДОМ ЭПР

© 2024 г. А. Г. Четверикова^{1*}, В. Л. Бердинский¹, О. Н. Каныгина¹,
Е. К. Алиджанов¹, А. Н. Никиян¹

¹Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

*E-mail: kr-727@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2022;

после доработки 18.01.2023;

принята в печать 20.01.2023

Показано, что примесные парамагнитные ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии ($S=5/2$) являются информативными “парными спиновыми метками” для исследования структурных превращений в природных алюмосиликатных глинистых минералах методом ЭПР. Регистрация второй производной спектров ЭПР позволяет обнаруживать слабые узкие линии этих ионов на фоне интенсивных широких линий других парамагнитных примесей. Сложные спектры вторых производных ЭПР ионов объясняются эффектом Яна–Теллера и сверхтонкими взаимодействиями с ОН-группами. Спектры вторых производных ЭПР до и после нагрева (620 и 900°C) показали превращения октаэдрических кристаллических ячеек, сопровождающиеся потерей ОН-групп и смещением примесных ионов в эквивалентные положения.

Ключевые слова: ЭПР-спектроскопия, парамагнитные ионы, спиновые метки, структура, филлосиликаты, эффект Яна–Теллера.

DOI: 10.31857/S0207401X24030027 EDN: VGRWRJ

ВВЕДЕНИЕ

Введение ионов примесных металлов в синтетические алюмосиликаты — технически сложная химическая задача, с которой успешно справляется природный естественный синтез. В этом процессе различные ионы переходных металлов включаются в октаэдрические ячейки алюмосиликатов в качестве примесей замещения ионов Al^{3+} . Долгая геологическая предыстория природных алюмосиликатных глин приводит к образованию термодинамически равновесных структур. В процессе формирования и последующей геологической эволюции такие слоистые структуры пополняются атомами и ионами различных химических элементов и неорганических соединений. Эти добавки создают разнообразные глинистые минералы, которые служат сырьем для длинного списка керамических материалов. Технологии производства керамических изделий включают стадии высокотемпературного обжига, которые существенно меняют кристаллическую структуру исходных алюмосиликатов вплоть до их полной аморфизации.

Филлосиликаты — это общее название для большой группы природных минералов, включая слюды, глины и т.д. [1]. Их общим структурным элементом является слоистый алюмосиликатный каркас, состоящий из соединенных слоев октаэдрических ячеек $Al_2[OH]_2^{4+}$ и тетраэдрических ячеек $[SiO_4]^{4-}$ [2]. К природным филлосиликатам относят широко распространенные хлориты и монтмориллониты.

Хлориты, многослойные алюмосиликаты, имеют общую структурную формулу $(Mg,Al)_6(OH)_8(Si,Al)_2$ и образуются за счет взаимного наложения пакетов отдельных минералов с различной степенью упорядоченности (рис. 1а). Моноклинные ячейки хлорита, параметры которых могут значительно различаться, имеют пропорции, близкие к $a : b : c \approx 1 : 2 : 3$ [3].

Разнообразие минералов группы хлорита (рис. 1) объясняется широким изоморфизмом, т.е. способностью к замещению как отдельных атомов, так и протяженных фрагментов решетки,

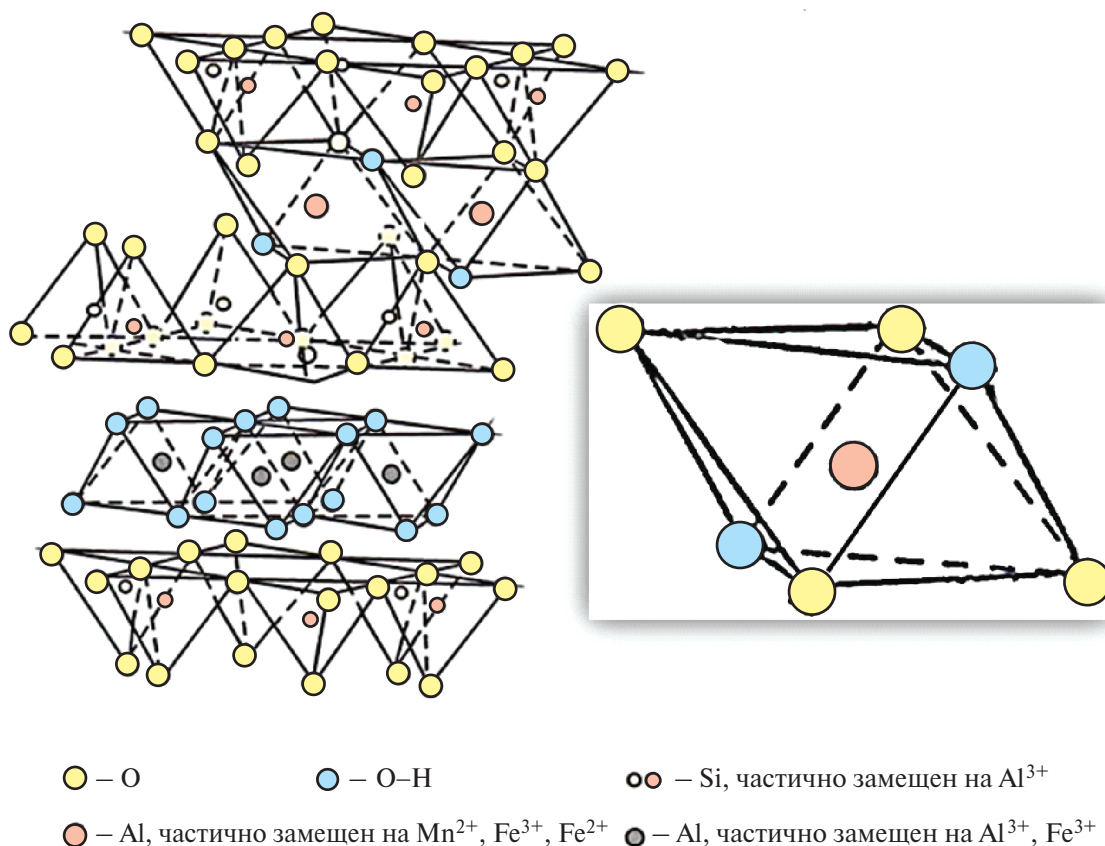
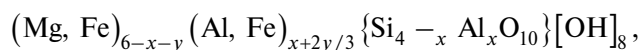


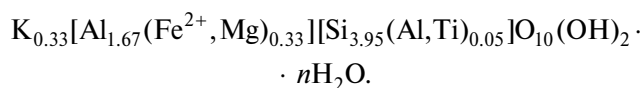
Рис. 1. Атомарная трехслойная (Т–О–Т) структура хлорита и элементарная идеальная октаэдрическая решетка. Данные взяты из работы [8].

что приводит к значительным изменениям их химического состава [4]:



где значение x для железистого хлорита колеблется от 1.6 до 2. Если двухвалентные катионы Mg^{2+} замещаются двухвалентными катионами Fe^{2+} по схеме “атом за атомом”, то образуется структура так называемого клинохлора. Его октаэдрические (О) листы, в отличие от тетраэдрических (Т), могут быть заполнены небольшими количествами двухвалентных катионов Mn^{2+} и Zn^{2+} . Такие структурные преобразования искажают решетку с уменьшением размера алюминиево-кислородных октаэдров (рис. 1) [5].

Идеальная структура монтмориллонита аналогична слоистой (Т–О–Т) структуре хлорита и описывается формулой $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, средняя структурная формула реальных минералов этого типа выглядит следующим образом [6]:



Примесные ионы переходных металлов, имеющие неспаренные электроны на d -подуровнях, являются естественными спиновыми зондами. Это позволяет использовать метод ЭПР для регистрации обратимых и необратимых структурных превращений алюмосиликатов [7]. Кристаллические ячейки, содержащие примесные парамагнитные ионы, являются “слабыми звеньями”, с которых начинаются структурные трансформации. Такие трансформации не регистрируются методом рентгеноструктурного анализа, что повышает ценность радиоспектроскопических методов. Метод ЭПР часто используется для изучения структур различных типов глин, содержащих парамагнитные ионы [8, 9]. Однако обычно такие исследования ограничиваются регистрацией спектров ЭПР примесных ионов и определением их радиоспектроскопических параметров [10].

Возможности метода ЭПР для исследования физико-химических свойств различных полимерных материалов и биологических систем существенно расширились при использовании спиновых

меток и зондов [11, 12], в качестве которых чаще всего используются стабильные иминоксильные радикалы. Стабильные бирадикалы [13, 14] являются примером двойных спиновых меток и зондов. Аналогичную роль спиновых зондов при исследованиях неорганических материалов способны выполнять парамагнитные ионы [15]. Однако применение метода ЭПР для исследования керамических материалов позволяет изучать не только ионы парамагнитных металлов, но и электронодонорные центры, радикалы, структурные дефекты и иные центры радикальной природы [16–18].

Наиболее подходящими естественными спиновыми зондами для исследования природных неорганических материалов являются примесные парамагнитные ионы, чьи зеемановские переходы, с одной стороны, попадают в доступный диапазон магнитных полей и рабочих частот ЭПР-спектрометров, а с другой стороны, характеризуются достаточно длительными временами спиновой релаксации, т.е. узкими и хорошо разрешенными линиями ЭПР-спектров. При комнатной температуре таким условиям удовлетворяют, например, ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , VO^{2+} , Cu^{2+} .

Кроме линий ионов переходных металлов в спектрах ЭПР филлосиликатов часто наблюдаются узкие линии парамагнитных дефектов электронной структуры — локализованных неспаренных электронов и дырок. Оба типа центров — электронные и дырочные — имеют значения g -фактора, близкие к 2.00. Считается [18, 19], что электронно-заряженные центры характеризуются значениями $g \leq 2.00$, а дырочные центры — $g \geq 2.00$. Следовательно, по спектрам ЭПР можно определить их природу и локализацию.

Одновременное присутствие нескольких типов парамагнитных ионов в природных полиминеральных глинах дает большое преимущество как для изучения состояния таких ионов в кристаллических ячейках с примесными атомами, так и для изучения термостимулированных структурных переходов. Наблюдение спектров ЭПР различных ионов в таких процессах позволяет регистрировать изменения, неразличимые рентгеноструктурными методами. Изучение примесных парамагнитных ионов методом ЭПР превращает недостаток этого метода — регистрацию только парамагнитных частиц — в преимущество, поскольку, в отличие от других методов, он оставляет основную диамагнитную массу исследуемого материала “невидимой”.

Основные задачи данной работы — определение спинового и пространственного состояний парамагнитных ионов в октаэдрических ячейках кристаллических решеток филлосиликатов и их структурных превращений при высоких температурах методом ЭПР.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разнообразие глинистых минералов и изменчивость их химического состава требуют особенно тщательной стандартизированной подготовки образцов для получения надежных результатов экспериментальных исследований. В качестве объекта исследования была выбрана полиминеральная глина одного из Южно-Уральских месторождений.

2.1. Подготовка образцов

После ситового просеивания измельченной полиминеральной глины для исследования была выбрана фракция с размером частиц менее 40 мкм. Параметры дисперсной системы изучали с помощью гранулометрического и морфометрического анализов, а структуру — с помощью химического, рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов и ЭПР-спектроскопии.

2.2. Гранулометрический состав

Гранулометрический состав (гидродинамический диаметр частиц) определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии с помощью анализатора Photocor Compact-Z (“Фотокор”, Россия) с использованием сертифицированных методик измерения [20, 21]. Условия получения стабильного коллоидного раствора подробно описаны в работе [22]. Ультразвуковое диспергирование, как и в статье [23], проводили с использованием ультразвукового гомогенизатора в течение 5 мин с последующим отстаиванием в течение 300 мин для получения стабильной суспензии. Гидродинамический диаметр частиц измеряли два раза в термостатически контролируемых условиях $(21 \pm 0.5)^\circ C$.

2.3. Морфометрический анализ

Для морфометрического анализа образцы сканировали с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000 (“ПРОТОН-МИЭТ”, Россия) в контактном режиме. Использовали кантилеверы

для атомно-силового микроскопа (АСМ) общего назначения (Bruker) с жесткостью 0.01 Н/м и радиусом кривизны зонда 15 нм. Полученные изображения были обработаны с помощью программного обеспечения микроскопа.

2.4. Химический анализ

Химический состав образцов глины определен с помощью силикатного и рентгенофлуоресцентного анализов. В стандартной суспензии оценивали потерю массы при прокаливании, массовую долю кремниевой кислоты, оксидов железа, алюминия, кальция и магния [24]. Потерю веса образцов оценивали после прокаливании в течение 3 ч при 1000°C и высушивания при 110°C взвешенного количества 100 г (± 0.0001 г).

Содержание металлов в глине определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Спектроскан-LF (“Спектрон”, Россия) с кристаллом-анализатором, изготовленным из LiF, и с анодом из серебра (Ag) в рентгеновской трубке. Рабочее напряжение и ток составляли 40 кВ и 100 мА.

2.5. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав порошков изучали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Diffray-401k (“Научные приборы”, Россия) с монохроматическим кобальтовым излучением, скорость — 2.5 град/мин. Рефлекторное индексирование выполняли с использованием базы данных и программного обеспечения дифрактометра. Структурные преобразования в глинистых минералах обеспечивали нагреванием со скоростью 25°C/мин с выдержкой образца 1 ч при температурах 620°C (на 35° выше точки Кюри) и 900°C. При этих температурах, соответственно, завершались первый и второй эндотермические эффекты, связанные с перегруппировкой (первый эффект) и деформацией (второй эффект) кристаллических решеток филлосиликатов [25]. Мелкие глинистые минералы в виде агломератов и субмикронных пленок имеют низкую степень кристалличности, что ограничивает возможности классического рентгеноструктурного анализа.

2.6. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Спектры образцов мелкой фракции полиминеральной глины регистрировали на малогаба-

ритном автоматическом ЭПР-спектрометре X-диапазона CMS 8400 (Adani, Белоруссия) при комнатной температуре. Рабочие параметры выбрали так же, как и в работе [26]: частота 9.86 ГГц, диапазон изменения магнитного поля 0–0.6 Тл, частота модуляция магнитного поля — 100 кГц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура первоначально диспергированного полиминерального образца

Гранулометрический состав коллоидных растворов полиминеральной глины, стабилизированных при pH 6.5, представлен двумя группами: фракцией с размерами частиц: нанометрового диапазона 270 ± 100 нм и фракцией со средним размером частиц в интервале 34 ± 12 мкм. Первая группа (43%) включала отдельные пластинчатые частицы, взаимодействующие по схеме “основание-боковое расщепление”. Вторая группа (57%) состояла из ультрамикроагрегатов; их образование обусловлено контактом не только по основным плоскостям, но и по типу “основание-боковое расщепление”.

На рисунке 2а обзорное оптическое изображение образца показывает рассеяние субмикронных объектов размером до 10 мкм. В правой части рисунка (рис. 2б) показано АСМ-сканирование изометрического микроагрегата, типичного для филлосиликатов.

Результаты статистического морфометрического анализа, выполненного с использованием программного обеспечения атомно-силового микроскопа для нескольких образцов частиц по секущей длине 10 мкм, показали, что среднее вероятное значение размера частиц составляло около 270 нм. Согласно статистике, размер кластеров частиц варьировался от 115 до 676 нм, что коррелировало с результатами гранулометрического анализа.

Химический состав (мас. %) фракции глины с размерами частиц менее 40 мкм приведен ниже (п.п.п. — потери при прокаливании):

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O
Содержание	53.4	12.8	9.6	5.0	2.8
Оксид	CaO	ZnO	CuO	MnO	п.п.п.
Содержание	1.9	0.5	0.4	0.3	13.3

Погрешность определения содержания оксидов не превышала ± 0.1 мас. %. Согласно работе [27], полиминеральная глина относится к кислым глинам ($Al_2O_3 < 15$ мас. %) с высоким содержа-

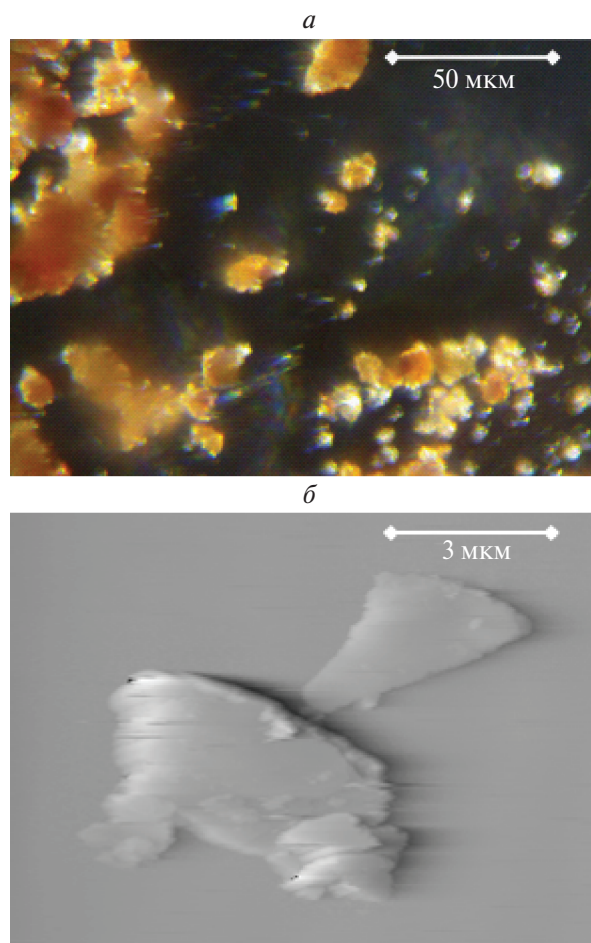


Рис. 2. Рассеяние частиц и их микроагрегатов (оптическая микроскопия, на отражение) в полиминеральной глине (а), отдельная частица с различными слоями (АСМ-сканирование) (б).

нием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 > 5$ мас. %), включений кварца и водорастворимых солей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 2.8$ мас. %). Потери при прокаливании из-за выделения физически и химически связанной воды и сжигания органического вещества составили 13.3 мас. %.

Спектры рентгеновской флуоресценции глины показаны на рис. 3. Наиболее интенсивные линии серии К были связаны с железом. Интенсивности K_α - и K_β -линий цинка (Zn), меди (Cu) и марганца (Mn) сопоставимы с фоном.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, полиминеральная глина включала шесть кристаллических фаз, основная доля которых приходилась на железистый хлорит (48%), β -кварц (17%) и монтмориллонит (12%). Таким образом, общая доля филлосиликатов в глине составила 60%. Содержание остальных фаз (оксидов: MgO,

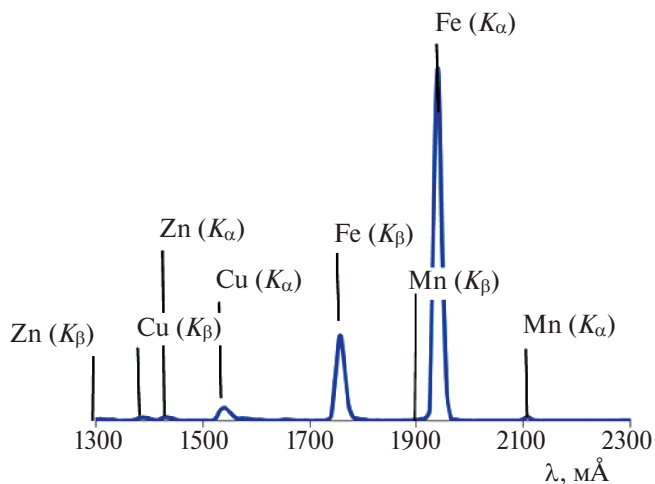


Рис. 3. Спектр рентгеновской флуоресценции полиминерального образца.

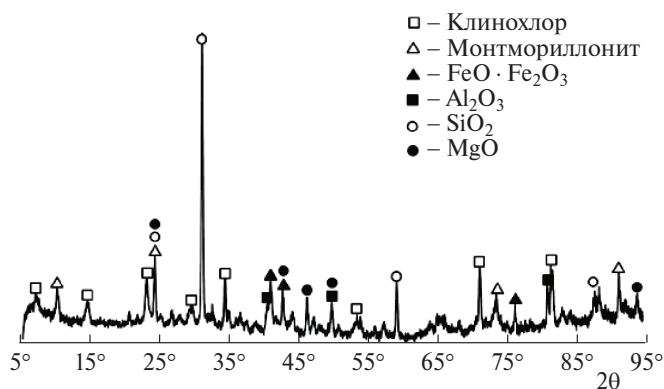


Рис. 4. Дифрактограмма полиминеральной глины, $\lambda_{\text{Co}} = 0.17902$ нм.

Al_2O_3 и Fe_3O_4) не превышало 10%. На рис. 4 приведена дифрактограмма с идентифицированными рефлексами.

Слоистая структура хлорита определяется величиной $d_{(060)}$, которая может варьироваться в диапазоне от 0.1525 до 0.1558 нм с ростом содержания железа, увеличивая при этом средний радиус октаэдрического катиона. Значение $d_{(060)}$, в данном случае равно 0.154 нм, согласно результатам работы [28], указывало на высокое содержание Fe^{2+} в решетке хлорита (около 2 %).

Сравнивая результаты рентгенофлуоресцентного, химического и рентгенофазового анализов с литературными данными, можно предположить, что в диоктаэдрической структуре монтмориллонита октаэдрические катионы Al^{3+} были заменены трехвалентными Fe^{3+} , двухвалентными Fe^{2+} и Mg^{2+} . Тетраэдрические позиции традиционно

занимают Si^{3+} и Al^{3+} [29]. Катион меди, вероятно, был частью структуры межслойного гидратного комплекса, как отмечают авторы работы [30].

3.2. Анализ спектров ЭПР примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+}

Тщательная пробоподготовка и физико-химический анализ позволяют предположить, что Mn^{2+} и Fe^{3+} ионы являются примесями замещения в октаэдрических слоях хлорита и монтмориллонита исследованных образцов глины. Обзорные спектры ЭПР образца глины в исходном состоянии и после нагрева при температурах 620 и 900°C показаны на рис. 5. Асимметричная линия в слабом магнитном поле с $g = 4.0889$ и шириной $\Delta B \approx 21.6$ мТл принадлежит примесным ионам Fe^{3+} , замещающим ионы Al^{3+} в октаэдрической подсистеме [31]. Известно, что из-за сильных тригональных искажений локального окружения такие ионы могут находиться в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$). Широкая линия с $g \approx 2.00$ была идентифицирована как линия магнитного резонанса частиц Fe_3O_4 . Сильные обменные взаимодействия внутри частиц выстраивают электронные спины ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые ведут себя как необычные парамагнетики в магнитном поле. В литературе такие спектры иногда называют спектрами суперпарамагнитного резонанса (SPR) [32]. Это предположение подтверждается данными рентгенофазового анализа, который показал наличие магнетита в исследуемых полиминеральных пробах.

На фоне интенсивной широкой линии в спектре ЭПР наблюдались характерные шесть узких линий слабой интенсивности ионов Mn^{2+} (спин ядра $I_n = 5/2$). Интенсивность линий этого секстета монотонно уменьшалась в направлении сильного магнитного поля. Для надежного разделения широких и узких линий и идентификации линий ЭПР ионов Mn^{2+} использовалась регистрация второй производной $\partial^2 \chi''(H)/\partial H^2$ спектра поглощения $\chi''(H)$ [33]. На спектрах ЭПР второй производной (ВП ЭПР) интенсивные широкие линии суперпарамагнитных частиц, наблюдаемые на обычных спектрах ЭПР, дают лишь небольшие добавки в области постоянного наклона. Поэтому в этом диапазоне спектра ВП ЭПР наблюдаются только узкие линии ионов Mn^{2+} , причем эти линии даже уже, чем линии обычных спектров ЭПР.

Спектр ВП ЭПР исходной полиминеральной глины в узкой области $g \approx 2.00$ показан на рис. 6.

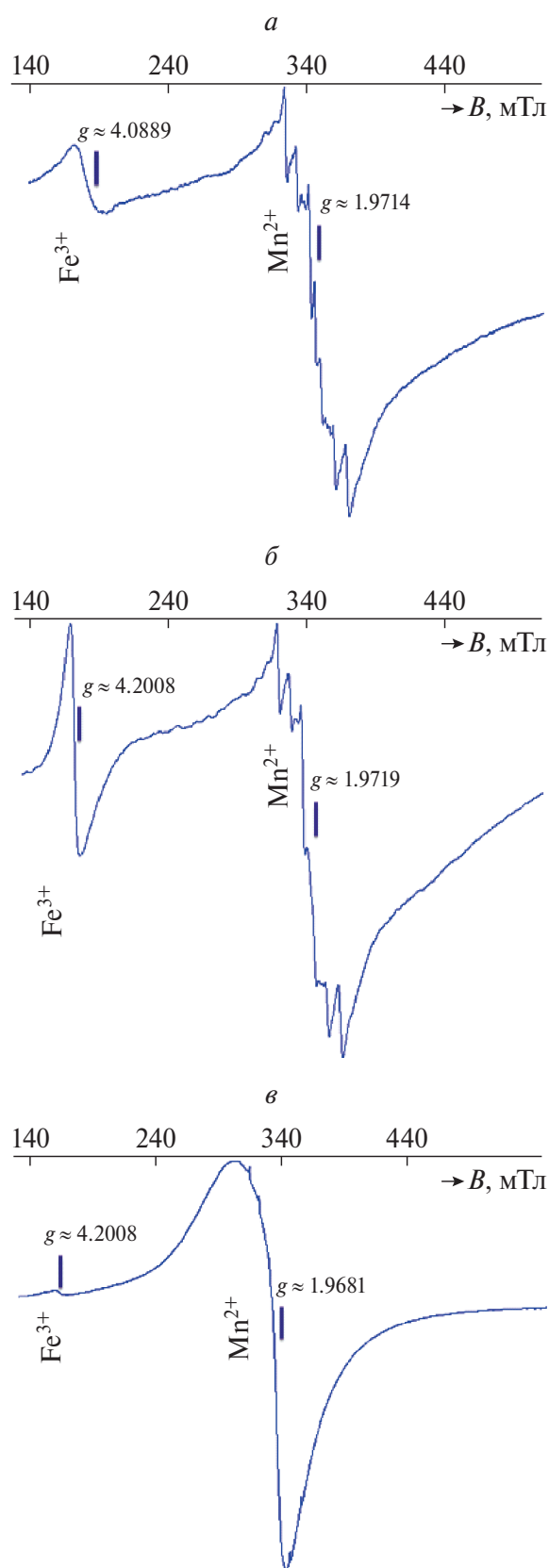


Рис. 5. Обзорные спектры ЭПР образца глины в исходном состоянии (а), после обжига при температурах 620 (б) и 900°C (в): представлены значения g -фактора парамагнитных центров железа и марганца.

Таблица 1. Спектроскопические параметры ионов Mn^{2+} в октаэдрической ячейке филлосиликатов

Положение иона	g -фактор	Константа СТВ, a , мТл	Взаимодействие с анионом
До обжига			
Mn(I)	1.9714	9.82	O^-
Mn(II)	1.9719	9.64	O^-
Mn(III)	1.9681	9.47 (^{25}Mn) 2.53 (1H)	OH^-
После обжига в течение 1 ч при 900°C			
Mn(I), Mn(II), Mn(III)	1.9708	8.98	O^-

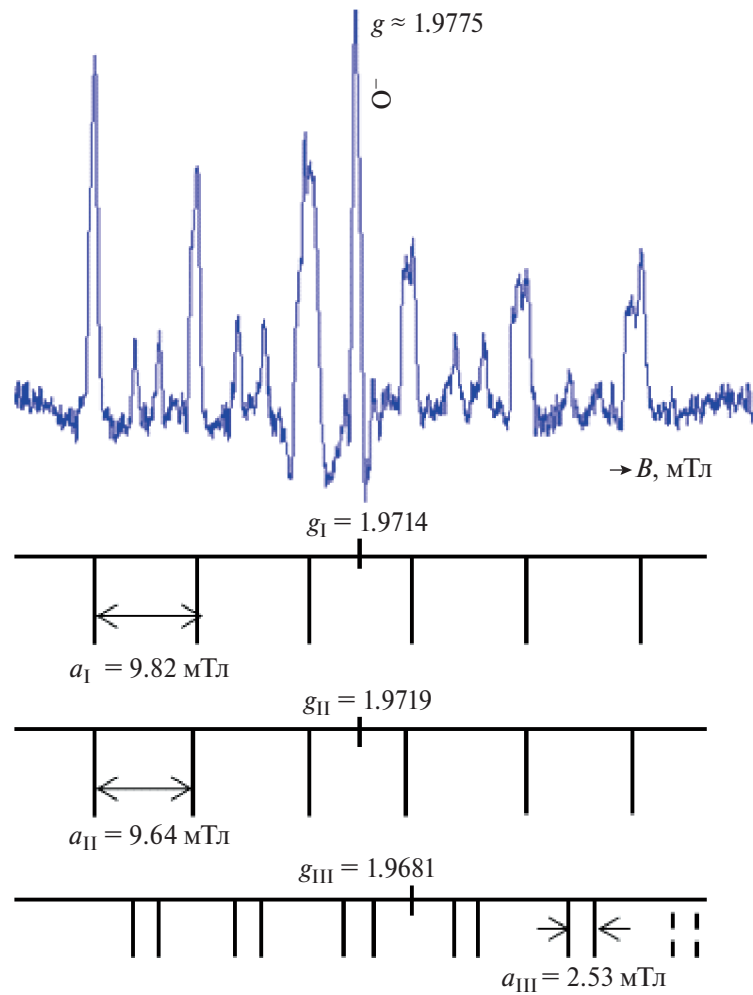


Рис. 6. Спектры второй производной ЭПР природной глины и диаграммы сверхтонких взаимодействий ионов Mn^{2+} . Значения g -фактора и константы сверхтонкого взаимодействия a представлены для трех положений ионов внутри октаэдрической решётки филлосиликатов.

Этот спектр может быть объяснен присутствием ионов Mn^{2+} в разных неэквивалентных положениях I, II и III внутри октаэдрических кристаллических пластин клинохлора и монтмориллонита (филлосиликатный октаэдрический лист). Эти ионы характеризуются различными g -факторами и константами сверхтонких взаимодействий (СТВ) a_I , a_{II} и a_{III} с ядрами ^{55}Mn (табл. 1). Ионы

$Mn(I)$ и $Mn(II)$ дают частично перекрывающиеся секстетные спектры. Схема сверхтонких расщеплений показана на рис. 6. Положения крайних левых линий секстетов $Mn(I)$ и $Mn(II)$ совпадают, что дает максимальную интенсивность этой линии, остальные линии только частично перекрываются, поэтому их наблюдаемые суммарные интенсивности уменьшаются. Сверхтонкие взаи-

воздействия с ядерным спином этих ионов характеризуются константами $a_I = 9.97$ мТл для ионов Mn^{2+} в положении I и $a_{II} = 9.76$ мТл для ионов Mn^{2+} в положении II.

В нижней части схемы показаны наборы дублетных линий, наблюдаемых между секстетными линиями ионов $Mn(I)$ и $Mn(II)$. Набор дублетов на этом рисунке объясняется дополнительным сверхтонким взаимодействием ионов Mn^{2+} с ядрами, имеющими спин $I_n = 1/2$ (положение III). Единственными такими ядрами являются протоны ОН-групп в некоторых вершинах октаэдрических ячеек. Различия в интенсивности и расщепление дублетов указывают на то, что существует два набора, соответствующих сверхтонким взаимодействиям с ОН-группами в разных вершинах октаэдра (рис. 1). Неполное перекрывание дублетов приводит к ослаблению наблюдаемых интенсивностей до тех пор, пока последний шестой полностью не скроется в шумовом сигнале.

Простая замена ионов Al^{3+} ионами Mn^{2+} и сверхтонкие взаимодействия этих ионов с двумя протонами ОН-групп в одной кристаллической октаэдрической ячейке привели бы к появлению характерных триплетов в спектрах ВП ЭПР с отношением интенсивности 1:2:1 (для “химически” эквивалентных ОН-групп) или четырех линий (“дублет дублетов” в случае двух различных сверхтонких констант взаимодействия) для двух “химически” неэквивалентных ОН-групп. Наличие простых дублетов в спектре ВП ЭПР доказывает, что в каждой октаэдрической ячейке, содержащей ион Mn^{2+} , имеется только одна ОН-группа, которая может располагаться либо в вершине, либо в плоскости октаэдра. Соотношения интенсивностей линий неперекрывающихся компонентов дублетов Mn^{2+} —ОН указывают на равные вероятности этих двух возможных положений групп ОН.

Совокупность полученных данных позволила представить возможное расположение неэквивалентных ионов Mn^{2+} внутри кристаллической ячейки филлосиликатов вдоль трех типов вершин октаэдра, образованных атомами кислорода (рис. 7а). Первые два положения (I и II) соответствовали двум парам ионов Mn^{2+} , взаимодействующих с атомами кислорода в вершинах октаэдра, равноудаленных от ОН-групп, и ионам Mn^{2+} , взаимодействующим с протоном гидроксильной ОН-группы (тип III) [34].

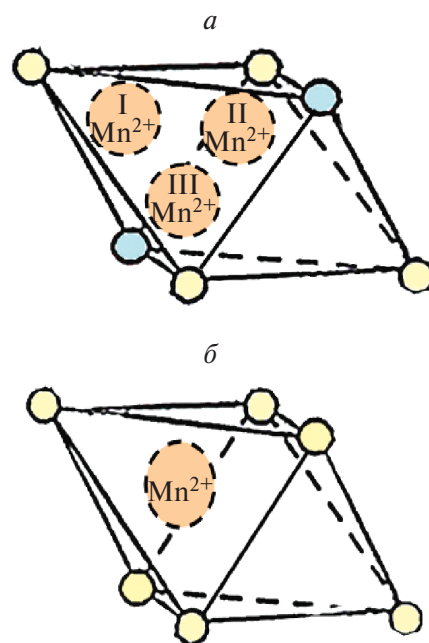


Рис. 7. Три положения ионов Mn^{2+} в элементарном октаэдре в исходной решетке (а); равновесное положение ионов Mn^{2+} в элементарной ячейке октаэдра после нагревания в течение 1 ч при $900^\circ C$ (б).

Возможность различных расположений ионов Mn^{2+} в кристаллической ячейке указывает на существование шести локальных минимумов потенциальной энергии, способных снизить симметрию расположения этих примесных ионов и всей ячейки в целом. Это можно рассматривать как проявление эффекта Яна—Теллера — важного механизма спонтанного нарушения симметрии в твердых телах — как в кристаллографическом расположении примесных ионов Mn^{2+} , так и в спектрах ЭПР этих ионов. Узкие хорошо разрешенные линии спектров ЭПР и ВП ЭПР указывают на отсутствие динамических процессов “перескока ионов” из одного положения в другое. Это согласуется с большой “глубиной” потенциальных ям — локальных минимумов потенциальной энергии в кристаллической ячейке, энергия которых равна $E \gg kT$.

Делокализация неспаренных электронов Mn^{2+} на атомы водорода ОН-групп указывает на частично ковалентный характер химических связей ионов металлов с этими группами. К сожалению, точность современных квантовохимических методов расчета не позволила определить местоположение неэквивалентного Mn^{2+} внутри кристаллических ячеек в соответствии со спектрами ВП ЭПР.

Две дополнительные узкие линии в спектрах ВП ЭПР с $g \approx 2.0$ и $g \approx 1.9775$ (рис. 5а и 6а) объясняются наличием зарядовых дефектов. В спектрах ЭПР филлосиликатов локальные дефекты обычно дают наблюдаемые узкие линии с $g \approx 2.0$ (рис. 6) [18, 19]. Положение одной из этих линий зарядовых дефектов совпало с одной из компонент секстета. Второй сигнал от зарядовых дефектов характеризуется $g \approx 1.9775$ и обусловлен О-центрами, которые являются стабилизаторами замещения $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$. Узкие линии заряженных дефектов указывают на стабильную локализацию электрона в вершинах октаэдра.

Обычный спектр ЭПР полиминеральной глины после нагревания при температуре 620°C показан на рис. 5б. Можно видеть, что термическая активация не привела к заметным изменениям интенсивности, положения и ширины центральной широкой линии. Однако линия ЭПР высокоспиновых ионов Fe^{3+} значительно изменилась. Ее ширина уменьшилась примерно в 2.5 раза и составила $\Delta B \approx 8.4$ мТл, значение g -фактора достигло $g = 4.2008$, а амплитуда значительно увеличилась.

После обжига наблюдались также некоторые изменения в спектрах ВП ЭПР ионов Mn^{2+} . Происхождение этих трансформаций стало ясным после анализа изменений в спектрах ЭПР полиминеральной глины, вызванных обжигом при 900°C в течение 1 ч (рис. 5в). Как и ранее, этот нагрев не привел к заметным изменениям широкой центральной линии. Неожиданно после высокотемпературной обработки интенсивность линии спектра ЭПР высокоспиновых ионов Fe^{3+} существенно уменьшилась без заметных изменений ширины и положения. По-прежнему наиболее значительные преобразования линий ионов Mn^{2+} проявились в спектре ВП ЭПР (рис. 8). В спектре остался единственный “правильный” секстет ионов Mn^{2+} . Теперь все линии секстета ионов Mn^{2+} имеют одинаковые интенсивности и константы сверхтонких взаимодействий $a_I = a_{II} = 8.98$ мТл (см. табл. 1). Следовательно, после отжига ионы Mn^{2+} занимают новые химически эквивалентные положения внутри октаэдрических кристаллических ячеек. Узкая линия зарядовых дефектов трансформировалась в довольно широкую с изменением g -фактора, что стало откликом на значительные структурные перестройки октаэдрических ячеек, содержащих примесные ионы.

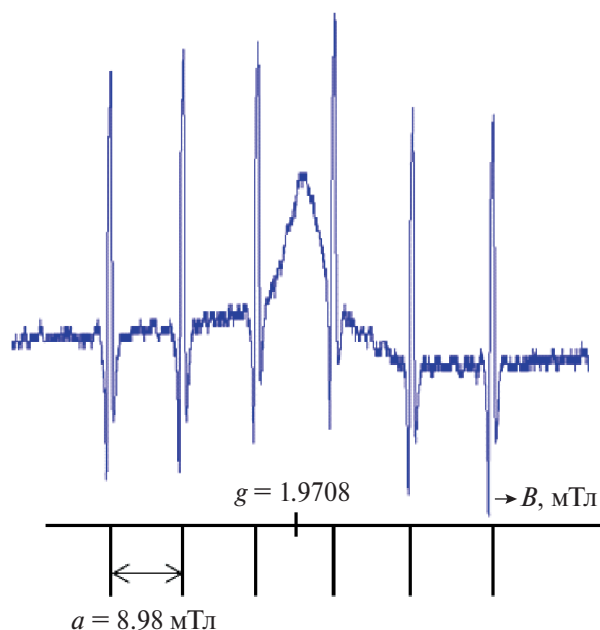


Рис. 8. Спектр ВП ЭПР глины после обжига в течение 1 ч при 900°C и диаграмма сверхтонких взаимодействий ионов Mn^{2+} . В нижней части рисунка представлены значения g -фактора и константы СТВ, a .

Во-первых, исчезновение дублетов означало удаление атомов Н из ОН-групп кристаллических ячеек, содержащих примесные ионы Mn^{2+} . Во-вторых, такая элиминация приводит к перераспределению зарядов кристаллических ячеек и, в-третьих, делает все ионы Mn^{2+} химически эквивалентными при одинаковых взаимодействиях с атомами кислорода. Эта эквивалентность не означает их присутствия в геометрическом центре кристаллической ячейки, поскольку эффект Яна–Теллера действителен даже после высокотемпературного нагрева. Следовательно, структура стала более равновесной, а положения парамагнитных ионов железа и марганца в структуре силикатов после обжига стали эквивалентными (рис. 7б).

Поведение ионов Mn^{2+} в филлосиликатном октаэдрическом слое объясняет изменения в спектрах ЭПР высокоспиновых ионов Fe^{3+} после нагрева. Как и ионы Mn^{2+} , ионы Fe^{3+} до нагрева находились в трех неэквивалентных положениях внутри искаженных октаэдрических кристаллических ячеек. Все эти положения характеризовались сильными тригональными искажениями локального электронного окружения ионов Fe^{3+} , что и формировало высокоспиновое состояние ($S = 5/2$) этих ионов. В филлосиликате три типа неэквивалентных ионов Fe^{3+} дали три неразрешенные линии ЭПР, которые появились в виде

одной размытой асимметричной линии при $g \approx 4.2008$. Ранее аналогичные, но хорошо разрешённые линии ЭПР примесных высокоспиновых ионов Fe^{3+} наблюдались в синтетических и природных каолинитах [33, 35, 36]. В работах этих авторов отмечено, что после высокотемпературного нагрева каолинита три линии слились в одну с $g \approx 4.3$, однако причины таких изменений не были указаны.

Вероятно, при нагревании филлосиликатов выше $600^\circ C$ произошла трансформация кристаллической ячейки, и все ионы Fe^{3+} перешли в эквивалентные состояния внутри октаэдрических ячеек. Таким образом, все три линии ЭПР высокоспиновых ионов Fe^{3+} слились в одну, при этом ее наблюдаемая ширина уменьшилась, а амплитуда выросла.

После нагрева при температуре $900^\circ C$ интенсивность линии спектров ЭПР ионов Fe^{3+} уменьшилась. Это обусловлено переходом ионов в низкоспиновое состояние $S = 1/2$ из-за уменьшения тригональных искажений локального окружения или выходом ионов из искажённых октаэдрических ячеек, как это было предложено в работе [37].

Все спектры ЭПР и ВП ЭПР примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} для частиц хлорита и монтмориллонита, одновременно присутствующих в полиминеральной глине, совпадают до и после нагрева. Следовательно, нет различий в физико-химических свойствах алюмосиликатных листов с хлоритными и монтмориллонитовыми компонентами исследуемой полиминеральной глины.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭПР доказано нецентральное расположение примесных ионов Mn^{2+} ($S = 1/2$) и высокоспиновых ионов Fe^{3+} ($S = 5/2$) внутри искажённых октаэдрических кристаллических ячеек алюмосиликатных листов природных филлосиликатов. Для регистрации узких линий ионов Mn^{2+} на фоне широких линий суперпарамагнитного резонанса иных примесей использован метод регистрации второй производной линии поглощения. Наблюдаемые спектры высокоспиновых ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} , а также искажения кристаллических ячеек объясняются действием эффекта Яна–Теллера, понижающего симметрию октаэдрических ячеек.

Определены g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия ионов Mn^{2+} для различных положений внутри искаженных кристаллических ячеек, а также константы сверхтонкого взаимодействия ионов Mn^{2+} с атомами водорода ОН-групп в различных положениях октаэдрических ячеек.

Доказана эффективность использования примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в качестве парных спиновых меток при исследованиях термостимулированных структурных трансформаций в природных филлосиликатах методами ЭПР и ВП ЭПР. Для эффективного и надежного применения метода ЭПР проведено детальное физико-химическое исследование состава и строения природного филлосиликата — полиминеральной природной глины Южно-Уральского месторождения. Результаты исследования методом ЭПР доказывают химическое и физическое сходство алюмосиликатных листов хлоритных и монтмориллонитных компонент природного филлосиликата. Нагрев до $620^\circ C$ приводит к структурным преобразованиям подсистем, содержащих примесные ионы, и переходу ионов в эквивалентные местоположения внутри кристаллических ячеек, но не изменяет тригональных искажений для ионов Fe^{3+} . Обжиг образца при $900^\circ C$ в течение 1 ч приводит к удалению атомов Н из ОН-групп. Исследование процессов термостимулированных структурных переходов в природных филлосиликатах методами ЭПР и ВП ЭПР полезны для изучения и оптимизации процессов промышленного производства керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bleam W.F.* Soil and Environmental Chemistry. 2nd edition. Academic Press, 2016. Ch. 3. P. 87; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804178-9.00003-3>
2. *Schoonheydt R., Johnston C.T., Bergaya F.* // Dev. Clay Sci. 2018. V. 9. P. 1; <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9>
3. *Bailey S.W.* // Clays Clay Miner. 1972. V. 20. P. 381; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1972.0200606>
4. *Yavuz F., Kumral Y.F., Karakaya M., Karakaya N.Ç., Yildirim M.* // Comput. Geosciences. 2015. V. 81. P. 101; <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2015.04.011>
5. *Solodovnikov S.F.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. P. 1191; <https://doi.org/10.1134/S0022476614070014>
6. *Osipov V.I., Sergeev E.M.* // Bull. Intern. Assoc. Eng. Geol. 1972. V. 5. P. 9; <https://doi.org/10.1007/BF02634646>
7. *Lund A., Masaru S., Shigetaka S.* Principles and Applications of ESR Spectroscopy. Dordrecht: Springer, 2011;

- <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5344-3>
8. Бортников Н.С., Минеева Р.М., Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В. и др. // ДАН. 2010. Т. 433. № 2. С. 227.
 9. Hemanthkumar G.N., Parthasarathy G., Chakradhar R.P.S. et al. // Phys. Chem. Miner. 2009. V. 36. P. 447; <https://doi.org/10.1007/s00269-009-0291-5>
 10. McBride M.B. // Clays Clay Miner. 1976. V. 24. P. 88; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240207>
 11. Метод спиновых меток. Теория и применение / Под ред. Л. Берлинера. Пер. с англ. М.: Мир, 1979.
 12. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / Под ред. акад. А.Л. Бучаченко. М.: Наука, 1986.
 13. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы / Под ред. акад. А.Л. Бучаченко. М.: Наука, 1980.
 14. Кокорин А.И., Громов О.И., Путников А.Е. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 10; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030067>
 15. Шуваракова Е.И., Бедило А.Ф., Кенжин Р.М. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 20; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060127>
 16. Кытин В.Г., Дувакина А.В., Константинова Е.А. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 30; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060073>
 17. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040094>
 18. P. Hall // Clay Miner. 1980. V. 15. № 4. P. 321; <https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.4.01>
 19. Babińska J., Dyrek K., Wyszomirski P. // Mineralogia Polonica. 2007. V. 38. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.2478/v10002-007-0021-x>
 20. ГОСТ Р 57923-2017 (ISO 24235:2007); <https://docs.cntd.ru/document/1200157643>
 21. ISO 21822:2019; <https://nd.gostinfo.ru/document/6479315.aspx>
 22. ГОСТ ISO 13099-2:2012; <https://docs.cntd.ru/document/1200140376>
 23. Четверикова А.Г. // Измер. техника. 2023. № 11. С. 67.
 24. ГОСТ 21216-2014; <https://docs.cntd.ru/document/1200115068>
 25. Grim R.E. Applied Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill, 1962.
 26. Каныгина О.Н., Бердинский В.Л., Филяк М.М., Четверикова А.Г., Макаров В.Н. и др. // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90. № 8. С. 1311.
 27. Chen J., Min F., Liu L. et al. // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2020. V. 56. P. 338.
 28. Shata S., Hesse R. // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 1525.
 29. Cui J., Zhang Z., Han F. // Appl. Clay Sci. 2020. V. 190. P. 105543; <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105543>
 30. CMS Workshop Lectures. Clay Water Interface and its Rheological Implications / Eds. Güven N., Pollastro R.M. Boulder, Colorado (USA): The Clay Minerals Society, 1992. V. 4.
 31. Хацринов А.И., Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Межевич Ж.В. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1204.
 32. Slay D., Charilaou M., Cao D. et al. // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. № 11. P. 113902; <https://doi.org/10.1063/5.0060769>
 33. Worasith N., Goodman B.A., Neampan J. et al. // Clay Miner. 2011. V. 46. P. 539; <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.4.539>
 34. Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Makarov V.N., Berdinskiy V.L., Seregin M.M. // Ceramica. 2022. V. 68. № 388. P. 441; <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683883346>
 35. Balan E., Allard T., Boizot B. et al. // Clays Clay Miner. 1999. V. 47. P. 605; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470507>
 36. Четверикова А.Г., Макаров В.Н., Каныгина О.Н., Серегин М.М., Строганова Е.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2023. Т. 25. № 2. С. 18.
 37. Бортников Н.С., Минеева Р.М., Соболева С.В. // ДАН. 2008. Т. 422. № 1. С. 85.

IMPURITY IONS Mn^{2+} AND Fe^{3+} AS PAIRED SPIN LABELS FOR THE STUDY OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN PHYLLOSILICATES BY THE ESR METHOD

A. G. Chetverikova^{1*}, V. L. Berdinsky¹, O. N. Kanygina¹, E. K. Alidzhanov¹, A. N. Nikiyan¹

¹Department of Physics, Orenburg State University, 460018 Orenburg, Russia

*e-mail: kr-727@mail.ru

Impurity paramagnetic ions Mn^{2+} and high spin Fe^{3+} ($S=5/2$) are shown to be very informative “paired spin labels” to investigate structural transformations in natural aluminosilicate clay minerals by ESR spectroscopy. Second derivative ESR (SD ESR) enables to detect minor narrow lines of the ions against the background of intense broad lines of other paramagnetic impurities. Complex SD ESR spectra of the ions are explained by the Jahn-Teller effect and hyperfine interactions with OH-groups. SD ESR spectra before and after heating (620°C and 900°C) proved transformations of octahedral crystal cells accompanied by the loss of the OH-groups, displacement of the ions to equivalent positions.

Keywords: paramagnetic ions, spin labels, ESR spectroscopy, structure, phyllosilicates.

REFERENCES

1. *Bleam W.F.* Soil and Environmental Chemistry. 2nd edition. Academic Press, 2016. Ch. 3. P. 87; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804178-9.00003-3>
2. *Schoonheydt R., Johnston C.T., Bergaya F.* // Dev. Clay Sci. 2018. V. 9. P. 1; <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9>
3. *Bailey S.W.* // Clays Clay Miner. 1972. V. 20. P. 381; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1972.0200606>
4. *Yavuz F., Kumral Y.F., Karakaya M., Karakaya N.C., Yildirim M.* // Comput. Geosciences. 2015. V. 81. P. 101; <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2015.04.011>
5. *Solodovnikov S.F.* // J Struct Chem, 55, 1191 (2014). <https://doi.org/10.1134/S0022476614070014>
6. *Osipov V.I., Sergeev E.M.* // Bull. Intern. Assoc. Eng. Geol. 1972. V. 5. P. 9; <https://doi.org/10.1007/BF02634646>
7. *Lund A., Masaru S., Shigetaka S.* Principles and Applications of ESR Spectroscopy. Dordrecht: Springer, 2011; <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5344-3>
8. *Bortnikov N.S., Mineeva R.M., Novikov V.M. et al.* // Doklady Earth Sciences. 2010. V. 433(1). P. 927; <https://doi.org/10.1134/S1028334X10070184>
9. *Hemanthkumar G.N., Parthasarathy G., Chakradhar R.P.S. et al.* // Phys Chem Minerals. 2009. V. 36. P. 447; <https://doi.org/10.1007/s00269-009-0291-5>
10. *McBride M.B.* // Clays Clay Miner. 1976. V. 24. P. 88; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240207>
11. *Berliner L.J., Reuben J.* Spin Labeling: Theory and Applications. New-York, Plenum Press, 1978.
12. *Vasserman A.M., Kovarsky A.L.* Spin labels and probes in the physicochemistry of polymers [Spinovyye metki i zondy v fizikokhimii polimerov in Rus], edited by A.L. Buchachenko. Moscow. Science, 1986.
13. *Parmon V.N., Kokorin A.I., Zhidomirov G.M.* Stable Biradicals [Stabil'nyye biradikaly in Rus], Ed. A.L. Buchachenko. Moscow. Science, 1980.
14. *Kokorin A.I., Putnikov A.E., Gromov O.I. et al.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2021. Vol. 15. No 2. P. 212. <https://doi.org/10.1134/S1990793121020068>
15. *Shuvarakova E.I., Bedilo A.F., Kenzhin R.M., Ilyina E.V., Gerus Y.Y.* // Russian Journal of Physical Chemistry. B. 2022. V. 16(3). P. 411 <https://doi.org/10.1134/S199079312203023X>
16. *Kytin V.G., Duvakina A.V., Konstantinova E.A., Ovchenkov E.A., Korsakov I.E., Kupriianov E.E., Kulbachinskii V.A.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2022. V. 16(3). P. 421; <https://doi.org/10.1134/S1990793122030186>
17. *Simbirseva G.V., Piven N.P., Babenko S.D.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2022. V. 16(2). P. 323; <https://doi.org/10.1134/S199079312202023>
18. *Hall P.* // Clay Miner. 1980. V. 15. № 4. P. 321; <https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.4.01>
19. *Babińska J., Dyrek K., Wyszomirski P.* // Mineralogia Polonica. 2007. V. 38. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.2478/v10002-007-0021-x>
20. ISO 24235:2007(en). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of particle size distribution of ceramic powders by laser diffraction method. (<https://www.iso.org/obp/ui>).
21. ISO 21822:2019(en). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Measurement of iso-electric point of ceramic powder. (<https://www.iso.org/obp/ui>)
22. ISO 13099-2:2012(en). Colloidal systems — Methods for zeta-potential determination — Part 2: Optical methods (<https://www.iso.org/obp/ui>)
23. *Chetverikova A.G.* // Meas Tech. 2022. V. 64. P. 936; <https://doi.org/10.1007/s11018-022-02024-5>
24. Determination of Total Calcium and Magnesium Ion Concentration magnesium (canterbury.ac.nz), Interstate standard “Clay raw materials. Test methods”, GOST 21216-2014 [in Russian], Izd. standartov, Moscow (2015)

25. *Grim R.E.* Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, USA, 1962, 422 p.
26. *Kanygina O.N., Berdinskii V.L., Filyak M.M. et al.* // Tech. Phys. 2020. V. 65. P. 1261;
<https://doi.org/10.1134/S1063784220080095>
27. *Chen J., Min F., Liu L. et al.* // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2020. V. 56. P. 338.
28. *Shata S., Hesse R.* // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 1525.
29. *Cui J., Zhang Z., Han F.* // Appl. Clay Sci. 2020. V. 190. P. 105543;
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105543>
30. CMS Workshop Lectures. Clay Water Interface and its Rheological Implications / Eds. Guven N., Pollastro R.M. Boulder, Colorado (USA): The Clay Minerals Society, 1992. V. 4.
31. *Khatsrinov A.I., Kornilov A.V., Lygina T.Z. et al.* // Inorg Mater. 2019. V. 55. P. 1138;
<https://doi.org/10.1134/S0020168519110062>
32. *Slay D., Charilaou M., Cao D. et al.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. № 11. P. 113902;
<https://doi.org/10.1063/5.0060769>
33. *Worasith N., Goodman B.A., Neampan J. et al.* // Clay Miner. 2011. V. 46. P. 539;
<https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.4.539>
34. *Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Makarov V.N., Berdinskiy V.L., Seregin M.M.* // Ceramica. 2022. V. 68. № 388. P. 441;
<https://doi.org/10.1590/0366-69132022683883346>
35. *Balan E., Allard T., Boizot B. et al.* // Clays Clay Miner. 1999. V. 47. P. 605;
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470507>
36. *Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Makarov V.N., Berdinskiy V.L., Seregin M.M.* // Condensed Matter and Interphases. 2023. V. 25(2). P. 482;
37. *Bortnikov N.S., Mineeva R.M., Soboleva S.V.* // Doklady Earth Sciences. 2008. V. 422(1). P. 1081;
<https://doi.org/10.1134/S1028334X08070179>