

УДК 549.02+548.74

ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ И СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В СИНТЕТИЧЕСКОМ МУРАТАИТЕ

© 2002 г. Член-корреспондент РАН В. С. Урусов, В. С. Русаков, С. В. Юдинцев

Поступило 14.01.2002 г.

В последние годы редкий минерал муратаит, сложный оксид редких земель, титана, железа и ряда других элементов, привлек к себе пристальное внимание в качестве потенциальной матрицы для захоронения радиоактивных отходов. Искусственные аналоги муратаита были обнаружены в керамиках, полученных твердофазовым отжигом при 1000–1200°C и $P = 14\text{--}69$ МПа в США [1] и плавлением–кристаллизацией в России [2].

Кристаллическая структура природного муратаита с идеализированной формулой $A_6B_{12}C_4TX_{40-x}$ ($A = Y, Na$; $B = Ti$; $C = Fe$; $T = Zn$; $X = O, F$) была определена в работе [3] как кубическая, пр.гр. $F\bar{4}3m$, $a = 14.89$ Å, $Z = 4$. Структура содержит четыре различные катионные позиции: $A^{[8]}$ – искаженный куб с координацией 8, $B^{[6]}$ – октаэдр, $C^{[5]}$ – пятивершинник (сильно искаженная тригональная бипирамида) и $T^{[4]}$ – правильный тетраэдр. Октаэдры B связаны ребрами в компактные B_3X_{13} -группы, четыре из которых, соединяясь вершинами, образуют полианион, имеющий форму притупленного (лавесовского) тетраэдра и известный как Кеггин-структура $[B_{12}TX_{40}]^{n-}$. Она рассматривается в работе [3] как фундаментальный строительный блок всей кристаллической структуры. В центре каждой Кеггин-структуры помещается тетраэдрическая пустота T . Наконец, внутри шестиугольных граней лавесовского тетраэдра находится место для пятивершинников $C^{[5]}$.

Другая линия генетического родства структуры муратаита была отчетливо прослежена еще до определения его структуры [1]. Было установлено, что структура синтетического муратаита состава $(Ca, Mn)_2Zr(Fe, Al)_4Ti_3O_{16}$ может быть представлена как оксидный флюоритовый мотив с утроенным отношением параметров кубичес-

ких ячеек: $a(\text{муратаит}) \approx 3a(\text{флюорит})$. Действительно, структуры многочисленных неорганических соединений и минералов, содержащих в своем составе Zr, Ti, Ca, Mn, Mg, редкоземельные и другие элементы, являются производными от простых оксидов с флюоритовой структурой MO_2 ($M = Zr, Hf, Tb, Ce, U, Th$ и др., $a = 5.07\text{--}5.47$ Å, пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Например, “стабилизированные” примесями (Ti, Ca, Mn, Mg) оксиды циркония имеют параметры флюоритовых ячеек в интервале от 4.9 до 5.1 Å, а для минерала тажеранита $(Zr, Ca, Ti)O_{2-x}$ $a = 5.11$ Å [4]. Общей чертой подобных соединений является образование производных вычитания с появлением вакансий в анионной (кислородной) подрешетках, когда образующий плотнейшую кубическую упаковку 4-валентный катион замещается (безразлично – упорядоченно или неупорядоченно) на катионы более низкой валентности. Простейшие формулы упорядоченных производных могут быть представлены в виде M_nO_{2n-k} , где n и k – простые целые числа, $k \leq n/2$ [5], а катионные полиэдры могут быть представлены “целыми” A и “усеченными” по одной или двум вершинам кубами – семивершинниками D и октаэдрами B , занимающими позиции кубической плотнейшей упаковки.

Ранее искусственные муратаиты были изучены методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии [2, 6]. Однако неопределенности, которые возникают из-за отсутствия сведений о валентности и структурном положении отдельных атомов, в частности Fe и Mn, не позволяют сделать однозначных выводов о вероятной кристаллохимической формуле этих веществ. С целью получения таких данных было решено использовать мёссбауэровскую спектроскопию на ядрах ^{57}Fe , которая позволяет выявить как валентность, так и вероятное структурное положение атомов Fe.

Для получения мономинеральной керамики исходную шихту готовили из растертых до 20–30 мкм оксидов: CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , UO_2 в соответствующих пропорциях. Плавление шихты проводили в высокотемпературной печи в платиновых ампулах на воздухе при темпе-

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук, Москва

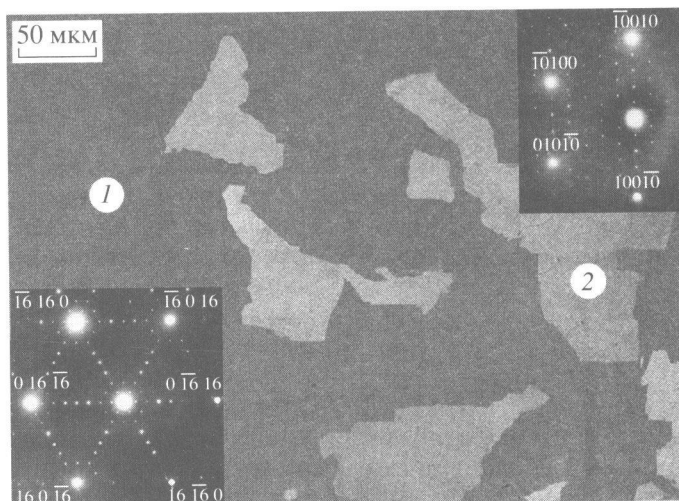


Рис. 1. Изображение в обратно-рассеянных электронах образца М-2/5. Темно-серое поле 1 – Мур-8, светло-серое 2 – Мур-5. На врезках – картины дифракции электронов для обеих фаз от плоскости обратной решетки (111)*.

ратуре 1450°C в течение 1 ч. Затем производилось регулируемое охлаждение печи до 1000°C со скоростью 10 град/мин, затем ее отключали, и она остывала до комнатной температуры. Были приготовлены два образца М-2/5 и М-3/5, которые изучали методами оптической микроскопии (ПОЛАМ-Л213), рентгенофазового анализа (ДРОН-4, Со-излучение) и на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300 с энергодисперсионным спектрометром “Link ISIS” (аналитик М.И. Лапина, ИГЕМ РАН). Анализ проводили при напряжении 25 кэВ, токе 1 нА, диаметр зонда составлял 1–3 мкм, время набора импульсов 50 с. Эталоном служили чистые металлы, оксиды и фосфаты. Предел обнаружения элементов составлял 0.2–0.4 мас. %, точность анализа 10 отн. %.

Изучение образцов с использованием аналитического электронно-микроскопического комплекса выявило преобладание в их составе муратаита (около 90–95% объема). При исследовании в оптическом микроскопе установлено, что эта основная фаза оптически изотропна, в проходящем свете прозрачна и имеет желтоватый цвет. Ее особенностью является наличие участков различного состава и периодичности. Их исследование на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100с показало [6, 7], что они являются фазами с восьми- (Мур-8) и пятикратной (Мур-5) повторяемостью элементарной флюоритовой ячейки (рис. 1). Мур-8 имеет более высокое содержание Al и Fe, но более низкое Zr и U (табл. 1). В количественном отношении Мур-8 преобладает над разностью Мур-5 (70 : 30%).

Наличие двух фаз сходного структурного типа проявляется на рентгенограмме в виде набора отражений, каждое из которых состоит из двух сближенных рефлексов. Соотношение интенсив-

ностей наиболее интенсивных рефлексов двух фаз муратаитового типа с $d = 2.851 \text{ \AA}$ и $d = 2.824 \text{ \AA}$ для данного образца составляет около 40 отн. %, что отвечает следующим относительным количествам: ~30% Мур-5 и ~70% Мур-8. Эти оценки близки к значениям содержаний данных фаз, полученных с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. Если предположить, что наиболее интенсивные отражения отвечают межплоскостным расстояниям с индексами $hkl = 555$ ($d = 2.851 \text{ \AA}$) для Мур-5 и 888 ($d = 2.824 \text{ \AA}$) для Мур-8, то получим значения параметра эл. яч. $a = 24.69$ и 39.13 \AA соответственно.

Для исследования валентного и структурного состояний атомов железа использовалась мёссбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe в геометрии “на поглощение”. Исследования проводились при комнатной температуре на спектрометре электродинамического типа, работающего в режиме постоянных ускорений. Анализ экспериментальных спектров осуществлялся методом модельной расшифровки и восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров [8] с помощью программного комплекса MSTools [9].

Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образцах 2/5 и 3/5 муратаита представляли собой совокупность двух четко выраженных парциальных спектров с существенно разными значениями квадрупольного смещения компонент спектра ϵ и несколько отличающимися значениями сдвига мёссбауэровской линии δ . Причем большим значениям квадрупольного смещения ϵ соответствовали меньшие значения сдвига δ (рис. 2). Эти спектры были подвергнуты модельной расшифровке в предположении о наличии двух независимых асимметричных квадрупольных дублетов с ком-

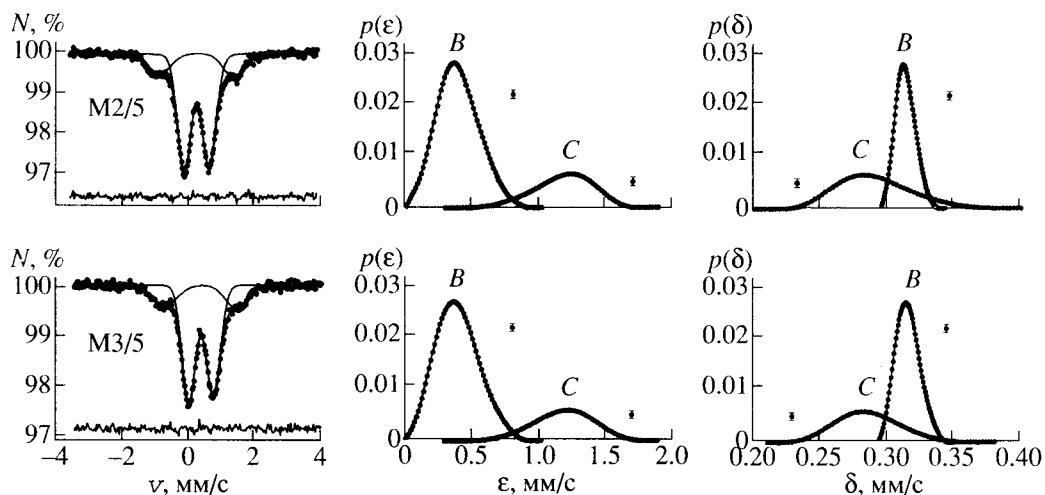


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры ядер ⁵⁷Fe в образцах M2/5 и M3/5 и результаты их модельной расшифровки и восстановления сверхтонких параметров. Для $p(\epsilon)$ и $p(\delta)$ указаны характерные стандартные отклонения.

понентами одинаковой интенсивности и восстановлению функций распределения сверхтонких параметров двух парциальных спектров в предположении о наличии для каждого из них линейной корреляции между параметрами ϵ и δ [8]. Результаты модельной расшифровки спектров – сдвиг δ , квадрупольное смещение ϵ , ширины компонент $\Gamma_{1,2}$ и относительные интенсивности I для каждого из парциальных спектров – приведены в табл. 2, а характеристики восстановленных функций распределения – средние значения сдвига $\bar{\delta}$ и квадрупольного

сдвига $\bar{\epsilon}$, ширины функций распределения $\Gamma_{p(\delta)}$ и $\Gamma_{p(\epsilon)}$ на половине высоты, а также значения линейной корреляции сверхтонких параметров $\Delta\delta/\Delta\epsilon$ – в табл. 3.

Дублет с меньшим значением квадрупольного смещения ($\epsilon \sim 0.37\text{--}0.39$ мм/с) и большим значением сдвига ($\delta \sim 0.31\text{--}0.32$ мм/с) в каждом из спектров (см. табл. 2, 3) относится к атомам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом кислородном окружении (ср. с результатами работ [10, 11]), которые занимают позиции B в структу-

Таблица 1. Валовые составы образцов, обнаруженные в них фазы методом рентгенофазового анализа, а также составы муратаита по данным электронной микроскопии

Образец и фаза	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	F ₂ O ₃	ZrO ₂	UO ₂	Соотношение фаз
M2/5	2.0	14.0	49.0	13.0	6.0	7.0	9.0	Mур ≧ Kр > Пб
Mур-8	6.7	10.2	50.2	10.3	6.7	8.2	7.8	
Mур-5	4.9	10.8	48.2	9.8	4.8	11.4	10.1	
M3/5	2.0	14.0	49.0	13.0	6.0	7.0	9.0	Mур ≧ Kр > Пб
Mур-8	6.9	9.7	50.4	10.6	6.6	7.4	8.2	
Mур-5	5.5	10.1	49.4	9.4	5.8	10.0	9.7	

Примечание. Мур – муратаит, Кр – кричтонит, Пб – псевдобрукит.

Таблица 2. Результаты модельной расшифровки мёссбауэровских спектров ядер ⁵⁷Fe в образцах 2/5 и 3/5 муратаита

Образец	Позиция Fe	δ^* , мм/с	ϵ , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	I , %
M2/5	B ^[6]	0.310(2)	0.371(3)	0.485(4)	0.512(7)	76.7(2.3)
	C ^[5]	0.293(9)	1.121(20)	0.829(50)	0.740(60)	23.3(1.3)
M3/5	B ^[6]	0.313(2)	0.369(2)	0.487(5)	0.519(8)	75.4(1.0)
	C ^[5]	0.298(10)	1.089(19)	0.898(52)	0.782(64)	24.6(1.4)

* Здесь и далее сдвиг мёссбауэровской линии δ приведен относительно α -Fe.

Таблица 3. Характеристики восстановленных функций распределения сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах 2/5 и 3/5 муратаита

Образец	Позиция Fe	$\bar{\delta}$, мм/с	$\Gamma_{p(\delta)}$, мм/с	$\bar{\epsilon}$, мм/с	$\Gamma_{p(\epsilon)}$, мм/с	$\Delta\delta/\Delta\epsilon$
М2/5	$B^{[6]}$	0.312(5)	0.018(1)	0.388(2)	0.383(8)	+0.047(9)
	$C^{[5]}$	0.288(99)	0.066(4)	1.182(10)	0.528(31)	-0.125(38)
М3/5	$B^{[6]}$	0.317(5)	0.023(1)	0.391(2)	0.405(8)	+0.056(9)
	$C^{[5]}$	0.287(99)	0.058(4)	1.192(9)	0.545(41)	-0.106(44)

ре муратаита. Сверхтонкие параметры второго парциального спектра характеризуются существенно большими значениями квадрупольного смещения ($\epsilon \sim 1.11\text{--}1.19$ мм/с) и несколько меньшими значениями сдвига ($\delta \sim 0.29\text{--}0.30$ мм/с), что указывает на сильную асимметрию локального окружения атомов железа при более низком координационном числе. Сравнение с типичными спектрами Fe^{3+} в тригонально-дипирамидальной координации для различных неорганических и металлорганических соединений [12–15] не оставляет сомнений в том, что этот парциальный спектр соответствует Fe^{3+} в позиции $C^{[5]}$ структуры муратаита. Наблюдаемое большое квадрупольное смещение ϵ может указывать на существенный вклад в градиент электрического поля валентных электронов атома железа [10], участвующих в ковалентных связях с окружающими его лигандами.

Спектры, снятые при температуре кипения жидкого азота, также представляли собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов. Химические сдвиги из-за температурного сдвига были на ~ 0.13 мм/с больше, чем при комнатной температуре, а квадрупольные смещения – на несколько процентов больше, в основном из-за уменьшения расстояний между атомами в результате теплового сжатия кристаллической решетки (см., например, [10]). Поскольку относительные интенсивности парциальных спектров практически совпали со значениями, полученными при комнатной температуре, то можно предположить, что дебаевские температуры, описывающие колебательные спектры атомов железа в позициях B и C , близки. Это означает, что относительные интенсивности парциальных спектров I равны относительным заселенностям n^{Fe} атомами Fe этих позиций. В соответствии с результатами модельной расщипровки спектров $n_B^{\text{Fe}} : n_C^{\text{Fe}} \approx 3 : 1$ (см. табл. 2).

Обращает на себя внимание тот факт, что при малой величине эффекта в экспериментальном спектре ($<3\%$, см. рис. 2) ширины компонент парциальных спектров, полученных путем модельной расщипровки (см. табл. 3), в несколько раз превышают значения, характерные для регулярных (упорядоченных) систем, в частности для эта-

лонных образцов $\alpha\text{-Fe}$. Это объясняется наличием в образцах двух различных и сложных по составу и структуре твердых растворов – Мур-5 и Мур-8, что приводит к возникновению локальной неоднородности в окружении атомов железа [9].

Помимо этого ширины компонент парциального спектра, а также ширины функций распределения квадрупольного смещения $\Gamma_{p(\epsilon)}$ и сдвига $\Gamma_{p(\delta)}$ для позиции C значительно превышают соответствующие величины для позиции B (см. табл. 2, 3). Для этих двух парциальных спектров наблюдается разная по знаку и величине корреляция сверхтонких параметров (см. табл. 3), которая может указывать на различные механизмы, вызывающие одновременные изменения сдвига $\Delta\delta$ и квадрупольного смещения $\Delta\epsilon$ при изменении положения атомов Fe. Возможная причина этого состоит в том, что в природном муратаите в ближайшем окружении атома Fe в позиции C обнаружены два статистически (с вероятностью 0.5) заселенных положения атомов кислорода O4 на расстояниях 1.87 и 2.17 Å от атомов Fe [3].

Сведения, полученные с помощью мёссбауэровской спектроскопии, позволяют выдвинуть следующие гипотезы о строении муратаитовой фазы: в обеих разновидностях муратаита трехвалентное железо распределяется практически статистически, т.е. в соотношении 3 : 1 между B -октаэдрами и C -пятивершинниками, а тетраэдрические позиции T , вероятно, не заселены. С этими предположениями идеализированная кристаллохимическая формула синтетических муратаитов может быть существенно упрощена:

$$A_6^{[8]} B_{12}^{[6]} C_4^{[5]} O_{44-x} = 2A_3^{[8]} B_6^{[6]} C_2^{[5]} O_{22-x/2}.$$

Пересчет химических анализов (см. табл. 1) на атомные количества приводит к выводу, что средняя валентность катионов для всех четырех муратаитов составляет 3.33(1). Тогда простой расчет для обобщенной формулы $M_{11}O_{22-x/2}$ ($M = A, B, C$) дает значение $x/2 = 3.7$, т.е. количество атомов O в формуле составляет $22 - 3.7 = 18.3$. Это позволяет предложить следующие “кристаллохимические” формулы исследованных муратаитов (приведено заселение только катионных позиций):

	$A_3^{[8]}$	$B_6^{[6]}$	$C_2^{[5]}$
Мур-8 (M2/5)	$Ca_{1.58}^{2+} Mn_{0.59}^{2+} U_{0.25}^{4+} Zr_{0.58}^{4+}$	$Ti_{4.78}^{4+} Fe_{0.55}^{3+} Mn_{0.67}^{2+}$	$Ti_{0.68}^{4+} Al_{1.14}^{3+} Fe_{0.18}^{3+}$
Мур-8 (M3/5)	$Ca_{1.51}^{2+} Mn_{0.70}^{2+} U_{0.27}^{4+} Zr_{0.52}^{4+}$	$Ti_{4.86}^{4+} Fe_{0.54}^{3+} Mn_{0.60}^{2+}$	$Ti_{0.64}^{4+} Al_{1.18}^{3+} Fe_{0.18}^{3+}$
Мур-5 (M2/5)	$Ca_{1.73}^{2+} Mn_{0.11}^{2+} U_{0.33}^{4+} Zr_{0.83}^{4+}$	$Ti_{4.46}^{4+} Fe_{0.41}^{3+} Mn_{1.13}^{2+}$	$Ti_{0.97}^{4+} Al_{0.87}^{3+} Fe_{0.14}^{3+}$
Мур-5 (M3/5)	$Ca_{1.60}^{2+} Mn_{0.37}^{2+} U_{0.31}^{4+} Zr_{0.72}^{4+}$	$Ti_{4.70}^{4+} Fe_{0.49}^{3+} Mn_{0.81}^{2+}$	$Ti_{0.79}^{4+} Al_{0.96}^{3+} Fe_{0.16}^{3+}$

Можно видеть, что заселенности катионных позиций в фазах Мур-8 для обоих образцов весьма подобны друг другу, как и для фаз Мур-5 между собой. Однако различие между Мур-8 и Мур-5 довольно существенное и заключается прежде всего в более высоком содержании тяжелых и высокозаряженных катионов (U, Zr) в позиции $A^{[8]}$ для Мур-5 за счет более низкой средней валентности катионов в октаэдрических $B^{[6]}$ -позициях.

Интересно также, что соотношение двух- и четырехвалентных катионов в позиции $A^{[8]}$ близко к $\sim 3 : 1$ ($2.7(1) : 1$) для Мур-8 и $\sim 2 : 1$ ($1.7(1) : 1$) для Мур-5. Если допустить, что атомы разной валентности стремятся занять собственные позиции, что неизбежно должно сопровождаться упорядочением кислородных вакансий и образованием сверхструктуры, то это может объяснять более высокое значение периода повторяемости для Мур-8, чем для Мур-5 (ср. $2.7(1) : 1.7(1) = 1.6(2)$ и $8 : 5 = 1.6$). Полученные результаты желательно проверить прямыми структурными исследованиями.

Авторы выражают свою признательность акад. Н.П. Лаверову за предложение темы, проф. Ю.Д. Перфильеву за помощь в проведении мёсбауэровского эксперимента при температуре кипения жидкого азота, А.В. Сивцову и М.И. Лапиной – за проведение электронно-микроскопических исследований.

С.В.Ю. благодарит РФФИ (грант 99-05-65092) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ryerson F.J.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 2. P. 75–82.
2. *Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В. и др.* // Геол. руд. месторождений. 1997. Т. 39. № 3. С. 211–228.
3. *Erccit T.S., Hawthorne F.C.* // Canad. Mineralogist. 1995. V. 33. P. 1223–1229.
4. *Lattard D.* // Contribs Mineral. and Petrol. 1987. V. 97. P. 264–278.
5. *Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А.* Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука, 1978.
6. *Лаверов Н.П., Горшков А.И., Юдинцев С.В. и др.* // ДАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 540–544.
7. *Органова Н.И., Горшков А.И., Сивцов А.В., Юдинцев С.В.* Тез. XIV совещ. по рентгенографии минералов. СПб., 1999. С. 96–97.
8. *Русаков В.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1999. Т. 63. № 7. С. 1389–1396.
9. *Русаков В.С.* Мёсбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2000. 431 с.
10. *Menil F.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1985. V. 46. № 7. P. 763–789.
11. *Parish R.V.* In: Mossbauer Spectroscopy. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1986. 274 p.
12. *Glasser F.P., Woodhams F.W.D.* // J. Solid State Chem. 1972. V. 5. P. 255–261.
13. *Modaressi A., Courtouis A., Gerardin R. et al.* // J. Solid State Chem. 1983. V. 47. P. 245–255.
14. *De Vries J.L.K.F., Trooster J.M., de Boer E.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 81–85.
15. *Khramov D.A., Urusov V.S., Tobelko K.I.* XII Eur. Cryst. Meeting. Abstr. M., 1989. V. 3. P. 444.