

А. С. СЕРГЕЕВ, Л. Г. ФЕДОРОВА

**СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПИРОХЛОРОВ В ИНФРАКРАСНОЙ
ОБЛАСТИ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА
ЭТИХ МИНЕРАЛОВ**

Положение воды и «водных групп» (OH^- , H_3O^+) в кристаллических структурах минералов относится к числу вопросов, сравнительно мало освещенных в специальной минералогической литературе. Наиболее систематические сведения в этой области имеются лишь для слоистых силикатов, в частности для глинистых минералов (Сеткина, 1959) и кристаллогидратов солей различных кислот. Относительно малочисленны исследования, посвященные гидроокислам металлов и другим природным соединениям, содержащим в своем составе воду. Такое положение вызвано недостаточным использованием методов молекулярной спектроскопии в комплексе минералогических исследований. Между тем изучение инфракрасных спектров поглощения минералов может оказаться полезным при решении вопроса о характере содержащихся в них «водных групп» и, следовательно, вопросов химического строения, систематики и диагностики минералов (Ахманова, 1959; Рудницкая, 1956; Боровик, 1950; Григорьев, 1948 и др.).

Следует отметить, что до настоящего времени сведения по инфракрасным спектрам поглощения минералов обширного класса тантало-титано-ниобатов в литературе отсутствуют. В настоящей статье приводятся результаты исследования минералов группы пирохлора — микролита.

Пирохлор и многочисленные представители группы кубических тантало-ниобатов структурного типа $A_2B_2X_7$ характеризуются весьма сложным и переменным составом. Это обусловлено широко проявленным и далеко идущим изоморфизмом, затрагивающим как катионную, так и анионную часть структуры пирохлоров. В идеальном случае состав пирохлора выражается формулой $\text{NaCa}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F})$. Усложнения в эту формулу вносятся как изоморфными замещениями элементов, относящихся к кристаллохимической группе *A* (катионы восьмерной координации: Na^+ , Ca^{+2} , TR^{+3} , Y^{+3} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , U в окисной и закисной форме, Th^{+4} , K^+ , Mn^{+2} , Fe^{+2}), так и к группе *B* (катионы шерстерной координации: Nb^{+5} , Ta^{+5} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Sb^{+5} и др.). Не остается постоянным и состав анионной группы *X*, где возможны значительные вариации в содержании OH^- и F^- , причем известны как бесфтористые гидроксилпирохлоры, так и разновидности, содержащие только фтор. Следует отметить, что некоторые исследователи (Пятенко, 1959) допускают возможность дефицита кислорода в анионной части структуры.

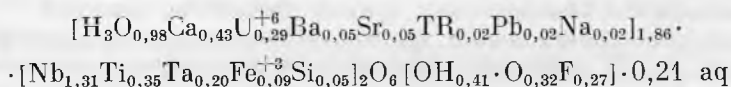
До настоящего времени не вполне ясна роль воды, часто присутствующей в пирохлорах в значительном количестве. В ряде случаев количество

воды в этих минералах достигает 5—7 и даже более 10%, что значительно превышает ее количество, требуемое формулой гидроксил-пирохлора (2,3% H₂O) и тем более фторсодержащих его разновидностей. При этом характерно, что пирохлоры, содержащие наибольшее количество воды (гачтетолиты, эльсвортиты и др.), как правило, лишены щелочей, обогащены ураном и частично или полностью метамиктны. Обычно вхождение «избыточной» воды объясняют абсорбцией ее метамиктным веществом минерала. Однако при нагревании таких гидратированных пирохлоров значительная доля воды может быть удалена при 250—300° и более высоких температурах, что свидетельствует о ее конституционном характере.

Л. С. Бородин и И. И. Назаренко (1957_{1,2}) указали, что при расчете кристаллохимических формул пирохлоров количество атомов в группе А может быть существенно меньше 2, что, по мнению этих исследователей, отражает «дефектность» структуры таких пирохлоров. Они полагают, что дефицит катионов группы А вызывается как вхождением высоковалентных ионов (TR, U, Th), так и выщелачиванием Na и Ca в процессах позднейшего изменения пирохлора. Уменьшение суммарного заряда катионной части структуры влечет за собой, согласно указанным авторам, замены части атомов кислорода на группы OH⁻. Однако, как показывают расчеты, количество воды, входящей в анионную часть структуры при «дополнительной гидратации», в общем невелико и значительно меньше того количества «высокотемпературной» воды, которое дается химическим анализом.

Одним из авторов настоящей работы была описана особая разновидность пирохлора, характеризующаяся весьма высоким содержанием воды, входящей, как показали предварительные исследования, в кристаллическую структуру этого минерала (Сергеев, 1961). При этом вода входит как в катионную часть структуры — в виде ионов оксония (H₃O⁺), изоморфно замещающих здесь ионы Na⁺, так и в анионную ее часть в виде групп OH⁻. Небольшая доля воды, установленной химическим анализом, является абсорбционной. Такое заключение о наличии трех различных форм воды сделано на основании тензиметрических измерений, которыми четко устанавливается ступенчатый характер дегидратации оксониевого пирохлора. Последний содержит 8,3% H₂O, из которых 0,9% удаляется при нагревании минерала до 100—110° С, а 7,4% — после некоторой паузы — от 250 до 960° С. Природный материал метамиктен; реставрация кристаллической структуры совершается достаточно быстро уже при 500° С. Одной из особенностей состава оксониевого пирохлора является присутствие Ba и Sr, а также высокое содержание окисного урана (19,66% UO₃).

На основании данных химического анализа, с учетом замещения натрия оксонием, была выведена следующая кристаллохимическая формула минерала:



Для проверки правильности сделанных выводов о характере водных групп в структуре минерала было проведено изучение поглощения оксониевого пирохлора в инфракрасной области. Был исследован также обычный пирохлор из карбонатитов того же массива, где среди фенитов экзоконтактного ореола был встречен оксониевый пирохлор.

Пирохлор из карбонатитов химически охарактеризован лишь частными определениями. По-видимому, он близок или идентичен пирохлору, анализ которого приведен в статье Л. С. Бородина и И. И. Назаренко (1957₂,

в табл. 1, анализ № 4). Исследованный нами материал содержит 0,99% H_2O , из которых при высокой температуре удаляются лишь 0,16%. Минерал содержит 0,30% Th и 0,02% U; изотропизирован незначительно. Термограмма описываемого пирохлора характеризуется плавной экзотермической реакцией в интервале 200—700° С и незначительной эндотермической реакцией, протекающей при 780° С.

Поскольку основной задачей исследования являлось выяснение характера конституционной воды в пирохлоре, получались и сравнивались спектральные кривые поглощения как для природного материала, так и для дегидратированных пирохлоров, предварительно нагретых до 980—1000° С. Методика, применявшаяся для получения спектральных кривых поглощения пирохлоров, изложена ниже.

Образцы для съемки готовились по методу порошков. Чистый, предварительно отобранный минерал тщательно растирался в агатовой ступке до состояния пудры. Часть растертого материала прокаливалась в муфельной печи при 980—1000° С в течение двух часов и в дальнейшем использовалась для приготовления препаратов.

Как прокаленный, так и непрокаленный материал в количестве 0,5 г помещался в стеклянный цилиндр, содержащий 25—30 мл специально обезвоженного этилового спирта. Какие-либо антикоагулирующие добавки не применялись. После взбалтывания и отстаивания в течение 30 мин. пипеткой из верхнего слоя жидкости, содержащей частицы размером 1—5 μ , отбиралась часть взвеси, которая наносилась на предварительно нагретую до 30—40° С чистую пластинку из NaCl. Операция нанесения повторялась несколько раз до получения оптимальной толщины поглощающего слоя. Толщина слоя считалась оптимальной, если образец обладал максимальным пропусканием вне измеряемой области поглощения. Плотность покрытия колебалась от 0,2 до 0,8 мг/см².

Спектральные кривые поглощения получались на отечественном двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-14 в области 5—14 μ с призмой NaCl и в области от 2 до 5 μ с призмой LiF.

Спектрометр ИКС-14, благодаря специальному автоматическому устройству, меняющему ширину щели в зависимости от величины падающего потока, давал непосредственную запись кривой, которая характеризует процентную величину пропускания образца. Спектры поглощения, полученные на других инфракрасных спектрометрах (ИКС-12, ВИКС-1), оказались аналогичными.

При съемке спектра поглощения в зоне основных колебаний в качестве эталона для сравнения использовалась чистая пластинка NaCl. При съемке в области водных полос в качестве эталона для сравнения использовалась пластинка NaCl с покрытием из прокаленного образца того же пирохлора. Условия, при которых производились измерения, обеспечивали точность определения положения полосы поглощения в спектре $\pm 0,01 \mu$. Воспроизводимость спектральных кривых достаточно хорошая.

Рассмотрение спектральных кривых поглощения исследованных пирохлоров (рис. 1 и 2) позволяет установить их значительное различие.

На кривой поглощения пирохлора из карбонатитов отсутствуют сколько-нибудь заметные полосы поглощения в области основных колебаний водных групп. Более длинноволновая часть спектра характеризуется раздвоенной полосой поглощения в области 8,62—9,65 μ , с максимумами при 9,0 μ и 9,35 μ , а также слабой полосой в области 11,0—11,5 μ . Характер спектральной кривой для прокаленного и непрокаленного образцов почти полностью идентичен.

Спектральная кривая поглощения оксидного пирохлора (рис. 2) резко отлична от вышеописанных. Прежде всего, для природного образца

в зоне поглощения воды характерно присутствие двух четких полос: с максимумом при $3,05 \mu$ и второй, более широкой полосы в области от 6 до 8μ с максимумом при $7,14 \mu$ и небольшим поглощением при $6,1 \mu$. В более длинноволновой области (в зоне основных колебаний) присутствует нерельефная полоса с максимумами при $9,0 \mu$ и $9,35 \mu$, а также полоса $11,1$ — $11,5 \mu$ с максимумом $11,4 \mu$.

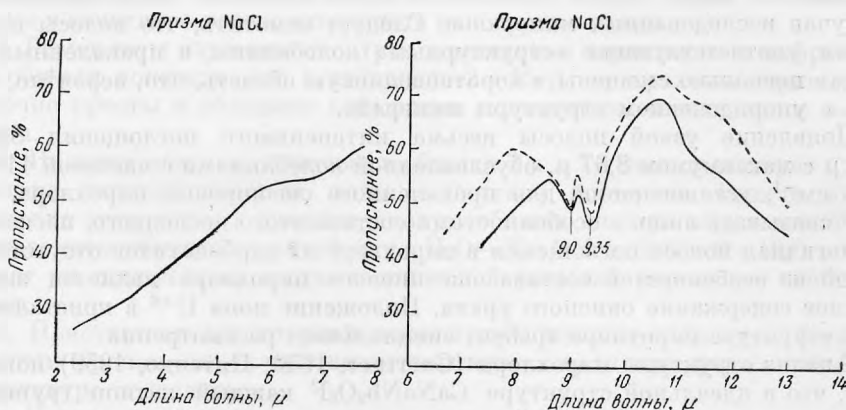


Рис. 1. Спектральная кривая поглощения безуранового фтор-пирохлора из карбонатов

Сплошная линия — непрокаленный образец, пунктирная — прокаленный

При нагревании минерала полоса $11,1$ — $11,4 \mu$ становится более рельефной, полоса $8,5$ — $9,8 \mu$ сглаживается, но возникает узкая полоса интенсивного поглощения $8,62$ — $8,74 \mu$. Полосы поглощения $3,05 \mu$, $6,1 \mu$ и $7,14 \mu$ в прокаленном образце отсутствуют.

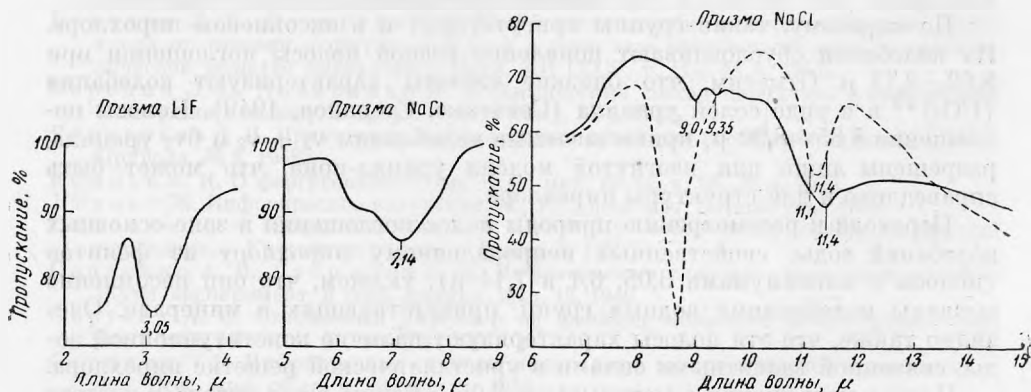


Рис. 2. Спектральная кривая поглощения оксидного пирохлора из фенитов. Сплошная линия — непрокаленный образец, пунктирная — прокаленный

При попытке интерпретации спектров поглощения следует иметь в виду, что в связи с недостаточной разработкой теории инфракрасных спектров твердых тел и отсутствием данных для сходных минералов, не представляется возможным однозначно приписывать происхождение той или иной полосы поглощения колебаниям определенных атомных группировок в кристаллической структуре пирохлора. Кажется, однако, вероятным, что колебания с частотой 870 — 909 см^{-1} ($11,5$ — $11,0 \mu$) и 1036 —

1160 см^{-1} (9,65—8,65 μ), проявленные с различной интенсивностью в спектрах обоих изученных образцов, являются колебаниями «основных структурных единиц» пирохлора. Ими могут быть комплексные анионы типа $[\text{Nb}_2\text{X}_7]^{-2}$, подобные островным анионам $[\text{NbO}_4]^{-3}$, установленным А. И. Комковым в фергусоните (Комков, 1957). Однако в зависимости от типа пирохлора, по-видимому, может происходить перераспределение интенсивности между двумя указанными выше полосами, что и наблюдается в случае исследованных минералов. Следует отметить, что полосы поглощения, соответствующие «структурным» колебаниям, в прокаленных образцах несколько смещены в коротковолновую область, что, вероятно, связано с упорядочением структуры минерала.

Появление узкой полосы весьма интенсивного поглощения 8,62—8,37 μ с максимумом 8,67 μ , обусловленной колебаниями с частотой 1160—1145 см^{-1} , установленной для прокаленного оксониевого пирохлора, следует связывать лишь с особенностями состава этого последнего, поскольку аналогичная полоса поглощения в пирохлоре из карбонатов отсутствует. Одной из особенностей состава оксониевого пирохлора является значительное содержание окисного урана. Положение иона U^{+6} в кристаллической структуре пирохлора требует специального рассмотрения.

Анализ структуры пирохлора (Gaertner, 1930; Пятенко, 1959) показывает, что в идеальной структуре $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ каждый катион группы А располагается в окружении 6 атомов кислорода со средним расстоянием катион — кислород 2,53 Å и двух атомов фтора со средним расстоянием 2,24 Å. Таким образом, размер координационного полиэдра оказывается слишком большим уже для Na^+ ($r_i = 0,98$ Å), что и вызывает неустойчивое положение последнего в структуре, а тем более для U^{+6} , имеющего $r_i = 0,80$ Å (по Ahrens, 1952).

Стабилизация иона U^{+6} в структуре пирохлора может осуществляться при большем, чем для других катионов группы А, сближении двух ионов кислорода (или фтора) и образовании ураниловых групп $(\text{UO}_2)^{+2}$.

По-видимому, такие группы присутствуют и в оксониевом пирохлоре. Их колебания обуславливают появление резкой полосы поглощения при 8,62—8,73 μ . Отметим, что близкие частоты характеризуют колебания $(\text{UO}_2)^{+2}$ и в ряде солей уранила (Севченко, Степанов, 1949). Полосы поглощения 8,85—8,30 μ , приписываемые колебаниям $\nu_3 + \nu_2$ и $6\nu_2$ уранила, разрешены лишь для изогнутой модели уранил-иона, что может быть справедливо и для структуры пирохлора.

Переходя к рассмотрению природы полос поглощения в зоне основных колебаний воды, свойственных непрокаленному пирохлору из фешитов (полосы с максимумами 3,05, 6,1 и 7,14 μ), укажем, что они несомненно вызваны колебаниями водных групп, присутствующих в минерале. Очевидно также, что эти полосы характеризуют наличие конституционной воды, связанной валентными силами в кристаллической решетке пирохлора.

Полоса поглощения с максимумом 3,05 μ ближе всего отвечает частоте валентных колебаний групп OH^- . Однако, как это установлено многими исследованиями (Lecomte, 1953; Леконт, 1958; Hunt, 1950 и др.), присутствие независимых групп OH^- проявляется в спектре поглощения в виде полосы с максимумом 2,7—2,8 μ . Взаимодействие между группами OH^- , возникающее при их сближении за счет водородной связи или присутствие в соединении положительно заряженного протона (образование оксония), приводит к смещению максимума полосы поглощения в длинноволновую часть спектра (Techn. rep. 148, Mass. Inst, 1960; Ахманова, 1959). Таким образом, утеря ионом OH^- своей индивидуальности, вследствие наличия обменных связей, очевидно, имеет место и в рассматриваемом случае.

Аналогичное объяснение, как нам кажется, можно дать и для появления полосы $7,14 \mu$, которая отличается от характерной полосы кристаллизационной воды ($6,1 \mu$) меньшей частотой. Обменная связь с участием протона обуславливает в данном случае наличие как иона оксония (H_3O^+), играющего роль катиона в структуре пироксидов, так и появление метастабильных молекул воды, присутствие которых фиксируется слабым поглощением при $6,1 \mu$.

Все изложенное позволяет сделать некоторые выводы.

1. Результаты изучения спектров поглощения пироксидов в инфракрасной области показали, что в интервале $2-15 \mu$ спектральные кривые достаточно просты и обладают небольшим количеством четких полос поглощения.

2. Наличие полос поглощения в области 3μ и 7μ свидетельствует о присутствии конституционной воды в составе минерала. Вместе с тем смещение этих полос в длинноволновую область обусловлено возникновением обменных связей типа $H_2O-N-OH$ и H_2O-N-H_2O и указывает на присутствие в кристаллической решетке пироксидов ионов оксония.

3. Присутствие характерной полосы поглощения в спектре богатого окисным ураном пироксидов свидетельствует о наличии ураниловой связи в структуре последнего.

4. Некоторые полосы поглощения в спектре пироксидов возможно приписывать колебаниям сложных анионных групп, что свидетельствует в пользу солеобразного характера минералов класса тантало-титано-ниобатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Ахманова М. В. Инфракрасные спектры поглощения минералов.— Усп. химии, т. 28, вып. 3, 1959.
- Боровик С. А. О применении некоторых молекулярных спектров для диагностики минералов.— Докл. АН СССР, т. 75, № 5, 1950.
- Бородин Л. С., Назаренко И. И. Об отступлениях минералов группы пироксидов от типовой формулы $A_2B_2X_7$ и о роли конституционной воды в кристаллической решетке пироксидов.— Докл. АН СССР, т. 115, № 4, 1957.
- Бородин Л. С., Назаренко И. И. Химический состав пироксидов и изоморфные замещения в молекуле $A_2B_2X_7$.— Геохимия, № 4, 1957.
- Григорьев Д. П. Применение инфракрасных лучей для исследования минералов.— Природа, № 8, 1948.
- Комков А. И. О фергусоните.— Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 86, № 4, 1957.
- Лекопнт Ж. Инфракрасное излучение. М., ГИЗ физ.-мат. литературы, 1958.
- Пятенко Ю. А. О кристаллохимии и некоторых особенностях минералов группы пироксидов.— Кристаллография, т. 4, вып. 3, 1959.
- Севченко А. И., Степанов Б. И. Инфракрасные спектры ураниловых солей.— Журн. эксперимент. и теор. физики, вып. 12, 1949.
- Сергеев А. С. Оксониевый пироксид из фенитов Кольского полуострова.— Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 90, вып. 4, 1961.
- Сеткина О. Н. Инфракрасные спектры минералов и их практическое применение.— Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 88, вып. 1, 1959.
- Ahrens L. H. The use of ionisation potentials. Part I.— Ionic radii of the elements. Geochim. et Cosmochim. Acta, 12, N 3, 1952.
- Bernal J. D. Le role de l'eau dans les substances cristallisées.— Journ. de chim. phys., 50, N 7-8, 1953.
- Gaertner H. K. Die Kristallstrukturen von Loparit und Pyrochlor.— N. S. fur Min., Geol., Pal., 61, Abt. A, 1930.
- Hunt G. M., Wisherd M. P., Bonham L. C. Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds.— Analyt. Chem., 29, N 12, 1950.
- Lecomte G. Le spectre infrarouge et l'etude de l'eau dans les solides.— Journ. de Chim. phys., 50, N 9, 1953.
- Technical report 148 Laboratory for insulation research. Resolvement of the dickite structure and some remark of polymorphism in Kaolin minerals.— Mass. Inst. of Technol., 1960.