

В. М. СЕРГЕЕВ, Н. М. РУБИНИНА, Г. П. БАРСАНОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА,
ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛАХ
(НА ПРИМЕРЕ LiNbO_3)**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 11 VII 1975)

Природные условия образования минералов генетически чрезвычайно разнообразны. Растворы, расплавы и газообразные фазы, из которых кристаллизуются минералы в естественных условиях, имеют такое количество переменных параметров, что оценить влияние на процесс роста отдельных минералов каждого из них, по существу, невозможно. Тем не менее образованные минералы несомненно наследуют от кристаллизационной среды примеси ионов в химическом составе, а от термодинамических условий — точечные дефекты, связанные с P , T -параметрами и их колебанием в процессе роста. Поэтому для реставрации процесса кристаллизации из большого числа точечных дефектов важно выбрать те, которые по-особенному реагируют на изменение окислительно-восстановительных условий минералообразования (Eh кристаллизационной среды) или на изменения состава газовой фазы, давления и температуры.

В этой связи представлялось интересным рассмотреть особенности изоморфизма ионов железа в некоторых минералах на примере экспериментальных данных, полученных для ниобата лития.

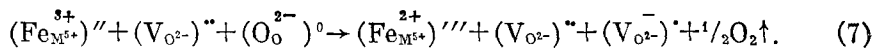
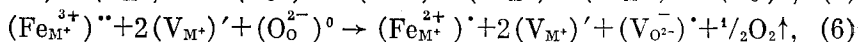
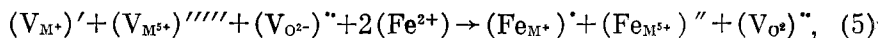
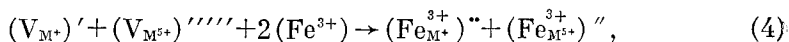
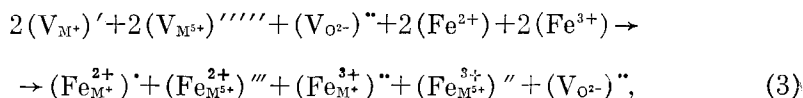
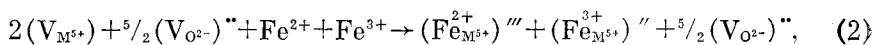
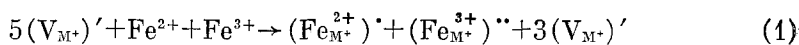
Монокристаллы метаниобата лития, активированные ионами железа, синтезировались на воздухе методом Чохральского (¹). Валентность и распределение железа в структуре LiNbO_3 изучались методом γ -резонансной спектроскопии на образцах с различной термической биографией (¹⁻³). Оказалось, что примесное железо входит в структуру кристалла LiNbO_3 в двух валентных состояниях, занимая позиции как лития, так и ниобия. При этом двухвалентное железо может занимать позиции ниобия лишь в том случае, когда рядом в позиции лития расположен другой ион двухвалентного железа. Трехвалентное железо занимает одиночные позиции лития и ниобия и участвует в образовании парного центра. Такое распределение железа свойственно образцам, прошедшим длительную термообработку в окислительных условиях. Термообработка в восстановительных условиях приводит к уничтожению центров трехвалентного железа в позиции ниобия и лития и образованию центров двухвалентного железа в позиции лития.

Изложенные экспериментальные результаты дают основание рассмотреть механизм зарядовой компенсации и особенности изоморфизма ионов железа в метаниобате лития. Вероятно, тот же механизм может осуществляться и для других минералов типа ABO_3 , CDO_3 , CKO_3 и некоторых алюмосиликатов, таких как сподумен, где А — одно-, В — пяти-, С — двух-, D — четырех- и К — шестивалентные катионы.

Соединения этого типа, как правило, имеют нестехиометрическое соотношение компонентов, в частности недостаток катионов высшей валентности (⁵), что является движущей силой для внедрения примесных ионов в их структуру. Изоморфное замещение катионов высшей валентности (Nb^{5+} , P^{5+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} и W^{6+} , Mo^{6+} , Ti^{4+} и т. д.) в другой катионной подрешетке примесными ионами уже нельзя объяснить одним недостатком катионов M^{4+} , M^{5+} и M^{6+} , так как появление соответствующих вакансий в

подобных структурах энергетически невыгодно из-за большой прочности ковалентных связей, образуемых катионами с окружающими их ионами кислорода ⁽²⁾ и большого заряда иона. Кроме того, возникающий при замещении катионов высших валентностей ионами низших валентностей отрицательный заряд не может быть скомпенсирован отрицательно заряженными катионными вакансиями. Такого рода изоморфизм возможен лишь при наличии вакансий в анионной подрешетке, что наряду с вакансиями одновалентных катионов обеспечивает зарядовую компенсацию.

Концентрации примесных и собственных дефектов в кристаллах связаны между собой количественными соотношениями, определяемыми из соображений общей электронейтральности системы. Для изучения этих соотношений успешно применяется так называемый квазихимический метод ⁽⁶⁾, при котором различные типы дефектов рассматриваются как некоторые твердые частицы, способные принимать участие в химических реакциях и тем самым находиться в различных состояниях равновесия. Уравнения таких реакций должны удовлетворять требованиям, предъявляемым к обычным уравнениям химических реакций, и, прежде всего, отражать сохранение массы и заряда во время процесса. В кристаллах, в разных узлах решетки которых находятся различные атомы, соотношение между числом узлов каждого типа фиксировано в соответствии с кристаллической структурой. Механизм компенсации зарядов при внедрении железа в структуру кристаллов подобных соединений подчиняется следующим основным уравнениям:



В этих уравнениях $(Fe_{M^+}^{2+})$, $(Fe_{M^{5+}}^{2+})$, $(Fe_{M^+}^{3+})$, $(Fe_{M^{5+}}^{3+})$ — ионы железа, занимающие узлы одно- и пятивалентного металлов; O_o^{2-} — ионы кислорода в своем узле; (V_{M^+}) , $(V_{M^{5+}})$, $(V_{O^{2-}})$ и $(V_{O^{2-}})$ — соответственно вакансии M^+ , M^{5+} , необходимые как для внедрения ионов примеси, так и для компенсации избыточного положительного заряда, вакансии ионов кислорода и вакансии ионов кислорода, захватившие электрон. Эффективный заряд примесных и собственных дефектов обозначен штрихом (минус) или точкой (плюс).

Анализ приведенных уравнений позволяет объяснить некоторые закономерности, обнаруженные при исследовании легированных кристаллов метаниобата лития.

Уравнения (1) и (2) описывают механизм компенсации зарядов при внедрении примеси соответственно в литиевые и ниобиевые октаэдры. Очевидно, что концентрация двух- и трехвалентных ионов железа, локализованных в Li-узлах, существенно зависит от числа вакансий лития в кристалле, в то время как содержание железа, замещающего пятивалентный катион, определяется в основном числом анионных вакансий. Можно ожи-

дать, что уменьшение содержания лития в кристалле должно сопровождаться значительным ростом суммарной концентрации примеси и увеличением относительного содержания ионов железа, замещающих одновалентный катион. Первый из этих выводов подтверждается полученной в (1) зависимостью коэффициента распределения железа от состава расплава при выращивании легированных кристаллов метаниобата лития.

Наиболее общий вариант изоморфного замещения ионов лития и ниобия ионами железа соответствует уравнению (3). Для кристаллов №№ 2 и 4 с отношением Li/Nb 0,932 и 0,99 и содержанием Fe³⁺ 66,2 и 82,0% от общей концентрации Fe соответственно механизм компенсации зарядов при внедрении ионов железа описывается уравнениями (8) и (9):

$$0,19(\text{Fe}_{\text{Li}})^{\cdot} + 0,25(\text{Fe}_{\text{Li}})^{\cdot\cdot} + 0,19(\text{Fe}_{\text{Nb}})^{\cdot\cdot\cdot} + \\ + 0,39(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{\text{3+}})^{\cdot\cdot} + 3,5(\text{V}_{\text{Li}})^{\cdot} + 2,08(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{\cdot\cdot} = 0, \quad (8)$$

$$0,32(\text{Fe}_{\text{Li}})^{\cdot} + 0,49(\text{Fe}_{\text{Li}})^{\cdot\cdot} + 0,16(\text{Fe}_{\text{Nb}})^{\cdot\cdot\cdot} + \\ + 1,09(\text{Fe}_{\text{Nb}})^{\cdot\cdot} + 1,15(\text{V}_{\text{Li}})^{\cdot} + 1,26(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{\cdot\cdot} = 0 \quad (9)$$

В этих уравнениях численный коэффициент обозначает концентрацию данного центра (ат. %).

При термической обработке в изученных кристаллах происходит как перераспределение заряда между ионами примеси и кислородными вакансиями, так и изменение концентраций вакансий кислорода за счет его «испарения» при относительно высокой температуре (1000°С), особенно при отжиге в вакууме. Внедрение железа в структуру LiNbO₃ в окислительных условиях происходит в соответствии с уравнением (4), а в восстановительной среде — по уравнению (5). Механизм компенсации зарядов в конкретном случае кристалла № 4, прошедшего термическую обработку на воздухе (10) и в вакууме (11) в течение 24 час. при 1000°, описывается следующими уравнениями:

$$0,07(\text{Fe}_{\text{Li}}^{\text{2+}})^{\cdot} + 0,74(\text{Fe}_{\text{Li}}^{\text{2+}})^{\cdot\cdot} + 0,07(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{\text{2+}})^{\cdot\cdot\cdot} + 1,18(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{\text{3+}})^{\cdot\cdot} + \\ + 1,15(\text{V}_{\text{Li}})^{\cdot} + 1,08(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{\cdot\cdot} = 0 \quad (10)$$

и

$$1,01(\text{Fe}_{\text{Li}}^{\text{2+}})^{\cdot} + 0,73(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{\text{2+}})^{\cdot\cdot\cdot} + 0,32(\text{Fe}_{\text{Nb}}^{\text{3+}})^{\cdot\cdot} + 0,95(\text{V}_{\text{Li}})^{\cdot} + \\ + 0,2(\text{V}_{\text{Nb}})^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 1,89(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{\cdot\cdot} = 0. \quad (11)$$

Именно наличие вакансий ионов лития и кислорода (см. (1) — (11)) приводит к необычному изоморфизму железа в LiNbO₃ и, вероятно, служит причиной появления особых свойств этих кристаллов (4). Подобные эффекты должны ожидать в большинстве окисных соединений элементов четвертой, пятой и шестой групп, названных в начале работы.

Любопытными физическими свойствами обладают также литиевые кристаллы сподумена и гидросодалита, — их окраска, природа фото- и термохромизма до сих пор остаются загадкой для исследователей (7, 8). В природных сподуменах LiAl[Si₂O₆] особенность изоморфизма железа и марганца связана с возможным распределением двухвалентных элементов в узлах лития и алюминия. Радиационное воздействие на сподумен (8) приводит к перераспределению электронов как между ионами примеси, находящимися в разных позициях, так и между локальными уровнями захвата, связанными с кислородными вакансиями и примесью ионов марганца, железа и др. Эти эффекты должны иметь существенно различную термоустойчивость, что приводит к явлению термохимии минерала, т. е. к изменению его окраски при нагревании.

Интересной особенностью рассмотренного изоморфизма ионов железа в ниобате лития, как вероятно и во всех аналогичных соединениях, явля-

ется свойство реакции ионов железа на состав среды при термообработке, или, что то же самое, кристаллизационной среды. Можно утверждать, что если у подобного природного объекта одним из физических методов будет установлено наличие в его структуре железа или только в двух-, или только в трехвалентном состоянии, то такие минералы образовались в условиях или только восстановительных, или только окислительных. В принципе такие минералы становятся уже «типоморфными», в том смысле что их можно использовать в качестве индикаторов окислительно-восстановительных условий минералообразования. Нам кажется, что и кристаллы сподумена после их изучения могут быть использованы для реставрации физико-химических условий их образования. Однако подобная задача является самостоятельным исследованием.

Величину электрохимического потенциала Eh во время минералообразования в общем случае можно оценить по относительным концентрациям двух- и трехвалентного железа в структуре рассмотренных соединений при учете изменения концентрации вакансий кислорода — изменения, непосредственно связанного с колебаниями парциального давления O_2 в процессе роста кристаллической фазы.

В заключение следует подчеркнуть, что достаточно полное исследование особенностей изоморфизма и сопутствующих точечных дефектов в соединениях ABO_3 , CDO_3 , SCO_3 может привести к получению кристаллов с заданными физическими свойствами и, тем самым, расширить область их практического применения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Г. Валяшко, Т. М. Варина и др., Журн. прикл. спектроскоп., т. 21, 50 (1974).
² Н. М. Рубинина, В. Б. Шагдаров и др., Квантовая электроника, т. 2, 1024 (1975).
³ В. Н. Белогуров, В. А. Былинкин и др., Тез. докл. III Всесоюзн. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов, ч. 1, 1975, стр. 189. ⁴ М. G. Clark, F. J. Disalvo et al., J. Chem. Phys., v. 59, 6209 (1973). ⁵ Г. Кребс, Основы кристаллохимии, М., «Мир», 1971. ⁶ Ф. Крёггер, Химия несовершенных кристаллов, М., «Мир», 1969. ⁷ А. С. Платонов, Теоретическое и экспериментальное исследование природы окраски минералов, Автореф. докт. дисс., М., 1974. ⁸ К. Пишбрам, Окраска и люминесценция минералов, М., ИЛ, 1959.