

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи
УДК 543.429.3:548.3

Ковальчук Регина Васильевна

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВАЛЕНТНОГО И СТРУКТУРНОГО
СОСТОЯНИЙ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ
МИНЕРАЛАХ (ВЕЗУВИАНАХ, ФЕРРИТАХ-ГРАНАТАХ И ЦИРКОНОЛИТАХ)**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор В.С. Русаков
Научный консультант	доктор химических наук, профессор, академик РАН В.С. Урусов
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор В.М. Сионов доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник С.Ю. Стефанович
Ведущая организация	Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится “24” мая 2007 года в 15-30 часов на заседании диссертационного совета К 501.001.02 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991 ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, аудитория ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан “ ” апреля 2007 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета К 501.001.02,
кандидат физико-математических наук

И.А. Никанорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В диссертационной работе представлены результаты мессбауэровских исследований валентного и структурного состояний атомов железа в минералах различного происхождения, как природных (везувианах), так и синтетических (ферритах-гранатах и цирконолитах).

Везувиан – сложный по своему химическому составу и кристаллической структуре акцессорный минерал, по характеру которого может быть установлено родство и происхождение горных пород. Везувиан встречается в разнообразных минеральных ассоциациях и характеризуется широкими вариациями химического состава и размеров кристаллографических позиций. Данные о симметрии, химическом составе, степени атомного упорядочения, валентном и структурном состоянии основных компонентов (в том числе и атомов железа) в минералах группы везувиана могут служить индикаторами физико-химических условий процессов минералообразования.

В результате реализации различных ядерных программ происходит накопление и увеличение объемов радиоактивных отходов, среди которых наибольшую опасность для окружающей среды представляют высокоактивные отходы (ВАО). Одно из решений проблемы безопасной утилизации ВАО – инкорпорирование их в кристаллические матрицы с последующим захоронением в горных породах. Выбор соединений, пригодных для использования в качестве таких матриц, осуществляется на основании оценки изоморфной емкости их структуры в отношении компонентов ВАО, радиационной прочности, химической стабильности и относительной простоты их промышленного получения. Способность фаз со структурой гранатов и цирконолитов изоморфно включать многие элементы актинидсодержащих высокоактивных отходов в сочетании с радиационной и химической устойчивостью делает их перспективными матрицами для захоронения. Информация об особенностях структуры гранатов и цирконолитов, валентном и структурном состоянии атомных компонентов матриц, в частности, атомов железа, необходима для исследования устойчивости этих фаз к процессам физико-химического выветривания

и радиоактивного распада, а также способности инкорпорировать в том или ином количестве различные элементы высокоактивных отходов.

Цель работы.

Целью настоящей работы являлось определение валентного и структурного состояний атомов железа в природных везувианах и в синтетических ферритах-гранатах и цирконолитах. Наряду с поставленной целью решались следующие задачи:

- 1) определить значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe для атомов железа, находящихся в различных состояниях;
- 2) определить относительное содержание катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в образцах;
- 3) установить распределение катионов железа по кристаллографически неэквивалентным позициям структур;
- 4) установить механизмы изоморфного замещения;
- 5) уточнить кристаллические структуры исследуемых соединений.

Для достижения поставленной цели проведены мессбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных элементного и полнопрофильного рентгеноструктурного анализов, а также результатов расчета связевых валентностей и тензора градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe для различных кристаллографически неэквивалентных позиций катионов железа в структурах исследуемых соединений.

Основные положения, выносимые на защиту.

Значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe для атомов железа, находящихся в различных состояниях в везувианах, ферритах-гранатах и цирконолитах.

Валентное состояние атомов железа и их распределение по кристаллографически неэквивалентным позициям структур исследованных соединений.

Основные схемы изовалентного и гетеровалентного замещения в везувианах с участием катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Кристаллохимические формулы образцов ферритов-гранатов и цирконолитов с различными типами кристаллической структуры.

Научная новизна.

Впервые методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe проведены исследования валентного и структурного состояний атомов железа в коллекции образцов природных высоких и низких везувианов с широкими вариациями химического состава.

Выявлены отличительные особенности мессбауэровских спектров высоко- и низкосимметричных везувианов. Показано, что степень упорядочения кристаллической структуры и особенности химического состава отражаются на значениях сверхтонких параметров парциальных мессбауэровских спектров везувианов.

Установлено валентное состояние атомов железа в образцах исследованной коллекции. Предложено обоснованное распределение катионов железа по кристаллографически неэквивалентным позициям структур везувианов.

Установлены схемы гетеровалентного изоморфного замещения в везувианах с участием катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Впервые проведены мессбауэровские исследования синтетических ферритов-гранатов и цирконолитов, содержащих Gd, La, Ce и Th в качестве имитаторов трех- и четырехвалентных радиоактивных актинидов.

Установлено валентное и структурное состояния атомов железа в исследованных ферритах-гранатах и цирконолитах.

Определено относительное содержание катионов железа в кристаллографически неэквивалентных позициях структур исследованных соединений.

Научная и практическая значимость.

Изучение одного из наиболее распространенных акцессорных минералов – везувиана – вносит вклад в фундаментальную область минералогической науки – генетическую минералогию метасоматических процессов. Данные о валентном и структурном состоянии катионов железа, а также схемах изоморфного замещения, полученные в результате проведенных исследований, позволят дополнить информацию, необходимую для изучения физико-химических условий процессов минералообразования.

Результаты исследований синтетических ферритов-гранатов и цирконолитов имеют важное практическое значение в связи с проблемой иммобилизации радиоактивных отходов. Для правильной оценки способности вмещать в себя различные радиоактивные элементы, устойчивости к внешним воздействиям и к процессу радиоактивного распада необходимо иметь информацию о валентном и структурном состоянии атомных компонентов матриц и особенностях структуры исследуемых синтетических соединений. Проведенные мессбауэровские исследования с привлечением рентгеноструктурных данных и теоретических расчетов позволили установить валентное и структурное состояния одного из основных компонентов матриц – атомов железа.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались на 11 Международных и Российских конференциях:

Международной конференции "International conference on the applications of the Mössbauer effect" (Sultanate of Oman, Muscat. ICAME'2003); III и IV Национальных кристаллохимических конференциях (Россия, Черноголовка 2003, 2006); Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Россия, Москва. ЕСЭМПГ-2003); Международных конференциях "Мессбауэровская спектроскопия и ее применение" (Россия, Екатеринбург 2004; Россия, Ижевск 2006); 8-й Международной конференции "Solid state physics" (Kazakhstan, Almaty 2004); 5-й Европейской конференции по минералогии и спектроскопии "ECMS 2004" (Austria, Viena 2004); Международной научной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов" (Россия, Казань 2005); 5-й Международной конференции "Nuclear and radiation physics" (Kazakhstan, Almaty 2005); Международной конференции "Спектроскопия и кристаллохимия минералов" (Россия, Екатеринбург 2007).

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 4-х статьях, 5-ти публикациях в материалах и 12-ти тезисах Международных и Российских конференций, список которых приведен в конце автореферата.

Благодарности.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору физ.-мат. наук, профессору В.С. Русакову за предложенную интересную тему исследований, постановку задачи, помощь и внимательное отношение на всех этапах работы над диссертацией. Автор искренне благодарит доктора химических наук, профессора, академика РАН В.С. Урусова за подробные консультации по кристаллохимии минералов, обсуждение полученных результатов исследований, ценные замечания и рекомендации в изложении материала. Автор благодарит: кандидатов геол.-мин. наук В.С. Куражковскую и Е.Ю. Боровикову за предоставленные образцы природных везувианов, данные об их химическом составе и кристаллической структуре, а также за обсуждение результатов проведенных исследований; сотрудников ИГЕМ РАН кандидата геол.-мин. наук С.В. Юдинцева и Т.С. Юдинцеву за предоставленные образцы синтетических ферритов-гранатов и цирконолитов, за информацию об условиях их синтеза и химическом составе; кандидата геол.-мин. наук Ю.К. Кабалова, кандидата хим. наук А.П. Малахо и кандидата физ.-мат. наук В.В. Снегирева за проведение рентгеноструктурных исследований; кандидатов хим. наук И.А. Преснякова и А.В. Соболева за получение мессбауэровских спектров ряда исследуемых соединений при температуре кипения жидкого азота.

Личный вклад диссертанта.

Мессбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe проведены непосредственно автором диссертационной работы. Получены экспериментальные мессбауэровские спектры 25 образцов высоких и 11 низких везувианов, а также 16 образцов ферритов-гранатов и 15 образцов цирконолитов. Автору принадлежит основная роль в обработке и анализе полученных экспериментальных данных. Автором работы проведены теоретические расчеты связевых валентностей и градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe для всех возможных кристаллографически неэквивалентных позиций катионов Fe в исследованных соединениях. Обсуждение и интерпретация экспериментальных результатов проводились совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем работы.

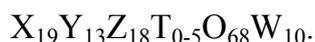
Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 145 страниц, включая 37 рисунков, 49 таблиц и список цитируемой литературы из 105 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, выдвигаются защищаемые положения.

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертационной работы.

В первом параграфе представлена информация об особенностях кристаллической структуры высокосимметричных разупорядоченных (высоких, пр. гр. $P4/nnc$) и относительно низкосимметричных упорядоченных (низких, пр. гр. $P4/n$) везувианов. Обобщенную формулу везувианов можно представить в виде:



Здесь X – Ca, Na, K, Ln, Pb и Sb и другие крупные катионы, занимающие 7-9-координированные позиции структуры. В высоких везувианах это позиции X(1), X(2), X(3) и X(4). Структура низкого везувиана образуется при исчезновении плоскостей скользящего отражения, в результате чего все катионные позиции расщепляются на две неэквивалентные. В низких везувианах восемь неэквивалентных X позиций – X1a и X1b, X2a и X2b, X3a и X3b, X4a и X4b.

Y – Al, Mg, Fe, Ti, Mn, Cu, Zn и Cr, занимающие 5- и 6-координированные позиции. В высоких везувианах одна 5-координированная позиция Y(1), представляющая собой пирамиду с квадратным основанием, и две октаэдрические позиции – Y(2) и Y(3). В низких везувианах две кристаллографически неэквивалентные 5-координированные позиции Y1a и Y1b, одна из которых заполнена, а вторая вакантна, а также четыре октаэдрические позиции – Y2a, Y2b, Y3a и Y3b.

Z – Si в тетраэдрических позициях Z(1), Z(2) и Z(3) структуры высоких везувианов и в позициях Z1a, Z1b, Z2a, Z2b, Z3a и Z3b структуры низких везувианов.

T – В, занимающий в высоких везувианах позиции T(1) с треугольным кислородным окружением и позиции T(2) с тетраэдрическим кислородным окружением.

W – O, OH и F в структуре везувианов.

Проанализированы результаты ранее проведенных исследований везувианов. Указано на недостаток информации о валентном и структурном состоянии одного из основных компонентов везувианов – атомов железа, необходимой в частности для установления схем изоморфного замещения. Обращается внимание на противоречия в интерпретации экспериментальных данных, полученных с помощью методов мессбауэровской спектроскопии. Сделан вывод о необходимости проведения мессбауэровских исследований более полной коллекции образцов везувианов, включающей образцы с различной степенью упорядочения кристаллической структуры и широкими вариациями химического состава.

Второй параграф содержит обзор литературных данных о возможных путях утилизации радиоактивных отходов. Поскольку наиболее приемлемым и надежным считается захоронение отверждённых высокоактивных отходов (ВАО) в стабильных геологических формациях, в параграфе изложены требования, которым должны удовлетворять кристаллические матрицы, предназначенные для иммобилизации актинидсодержащих высокоактивных отходов.

Одними из наиболее перспективных матриц для захоронения ВАО являются фазы состава $A_3B_2T_3O_2$ со структурой граната (пр. гр. *Ia3d*). В трехмерный гранатовый каркас из тетраэдров TO_4 и октаэдров BO_6 , соединенных общими вершинами, погружаются крупные катионы в додекаэдрическом A кислородном окружении. В природных гранатах позиции A могут занимать двухвалентные (Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cd) и трехвалентные редкоземельные катионы. В октаэдрические позиции B входят двух-, трех- (Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In), четырех- (Ti, Zr, Ru, Sn) и даже пятивалентные (Nb, Sb, Ta) катионы. В тетраэдрических позициях T обычно располагаются четырехвалентные (Si, Ge, Sn), но могут размещаться и трех- (Al, Fe, Ga) и пятивалентные (P, V, As) катионы.

С кристаллохимической точки зрения вхождению трех- и четырехвалентных актиноидных элементов в додекаэдрические позиции A структуры должно способствовать заполнение позиций B и T относительно крупными и

низковалентными катионами. Наиболее крупным трехвалентным катионом, способным одновременно входить в октаэдрическую и тетраэдрическую позиции, является Fe^{3+} . Поэтому, именно ферриты обладают наибольшими размерами каркаса из октаэдров FeO_6 и тетраэдров FeO_4 , и, следовательно, максимальными размерами додекаэдров AO_8 , в которые предполагается "вводить" актиниды. Преимущества гранатов по сравнению с другими матрицами – это возможность включения, помимо актинидов, многих других элементов ВАО, например, активированных продуктов коррозии – Na, Al, Si, Fe, Co, Ga, Y, Nb, Ta и др.

Минералы группы цирконолита $CaZrTi_2O_7$ (моноклинный – пр. гр. $C2/c$, тригональный – пр. гр. $P3_12$, ромбический – пр. гр. $Cmca$) являются одними из основных фаз в полиминеральных керамиках SYNROC, также предназначенных для иммобилизации высокоактивных отходов. Концепция фракционирования ВАО, принятая на ПО "Маяк", предполагает захоронение только актиноидной фракции, для иммобилизации которой может быть использована керамика на основе только одного цирконолита.

В 8-координированных позициях структур цирконолита M8 располагаются атомы щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, а также актиниды, которые, благодаря близким размерам и зарядам ионов, способны изоморфно замещать атомы главных элементов. Атомы Zr, занимающие 7-координированные M7 позиции, частично могут быть замещены атомами редкоземельных элементов и актинидов. Основным элементом в 4-, 5-, 6-координированных позициях M4, M5, M6(1) и M6(2) структур природных цирконолитов является Ti. В синтетических образцах, наряду с атомами Ti, в эти позиции могут входить катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} . Отметим, что в тригональных цирконолитах существуют две неэквивалентные 8-координированные позиции – M8(1) и M8(2). В моноклинных и тригональных цирконолитах нет тетраэдрической позиции M4.

Наличие в структурах природных везувианов и синтетических ферритов-гранатов и цирконолитов различных кристаллографически неэквивалентных позиций предопределяет трудности в установлении распределения различных катионов по этим позициям. Мессбауэровские исследования позволят установить не только валентное и структурное состояния одного из основных компонентов – атомов

железа, но и распределение их по неэквивалентным позициям структур исследуемых соединений.

Во второй главе приведены данные о месторождении и химическом составе образцов исследованной коллекции из 25 высоких и 11 низких везувианов. Проведен анализ интервалов изменения содержания атомных компонентов везувианов.

Описаны условия синтеза ферритов-гранатов и цирконолитов, содержащих имитаторы трех- и четырехвалентных радиоактивных актинидов. В ферритах-гранатах – это один (Ce^{4+} или Th^{4+}), два (Ce^{4+} или Th^{4+} с Gd^{3+}) или три (Ce^{4+} , Gd^{3+} и La^{3+}) имитатора при различном содержании атомов Ca, Na, Zr, Fe, Al, Sn и Si. В цирконолитах – это один имитатор (Gd^{3+}) при различном содержании атомов Ca, Zr, Ti, Fe и Al.

Изложены методика проведения эксперимента и методы обработки экспериментальных мессбауэровских спектров – модельная расшифровка и восстановление функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров. Представлены данные об условиях проведения рентгеновских исследований.

Рассмотрен метод связевых валентностей, позволяющий оценить возможность нахождения тех или иных атомов в различных кристаллографически неэквивалентных позициях структуры. Описан метод расчета тензора градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe в рамках модели точечных зарядов, использованный для оценки квадрупольных смещений компонент мессбауэровского спектра.

В третьей главе представлены результаты мессбауэровских исследований коллекции природных везувианов.

В первом параграфе проведен анализ химического состава всех образцов. Показано, что в широком интервале изменяется содержание атомов Mg, Al, Fe, Ti, В и F. Сделан вывод о том, что в механизмах изоморфного замещения заметную роль играют именно эти элементы. Отмечено, что для установления механизмов замещения необходима информация об относительном содержании двух- и трехвалентных катионов железа, которая может быть получена в результате мессбауэровских исследований.

Во втором параграфе описываются особенности мессбауэровских спектров высоких и низких везувианов. В общем случае экспериментальные спектры представляют собой спектры парамагнитного типа в виде суперпозиции большого числа плохо разрешенных квадрупольных дублетов (рис.1). Анализ спектров позволил сделать вывод о том, что все они содержат парциальные спектры, соответствующие как двух-, так и трехвалентным катионам железа, сверхтонкие параметры которых (сдвиг мессбауэровской линии δ и квадрупольное смещение компонент спектра ϵ) существенно различаются.

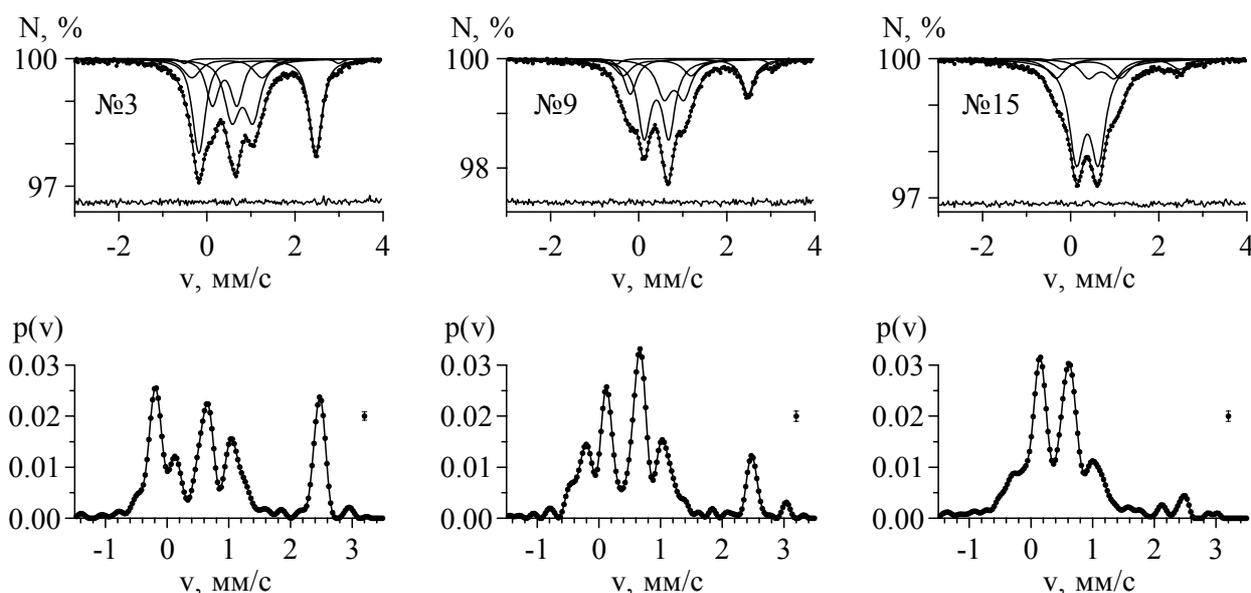


Рис.1. Характерные мессбауэровские спектры высоких везувианов, результаты восстановления функции распределения $p(v)$ положения одиночной резонансной линии и модельной расшифровки спектров.

По внешнему виду экспериментальные мессбауэровские спектры высоких везувианов, а значит и соответствующие им образцы, условно можно разделить на три группы. В первой группе образцов, судя по наличию интенсивных резонансных линий на краях спектров, содержание катионов Fe^{2+} преобладает над содержанием катионов Fe^{3+} (см. рис.1, образец №3). При этом для них характерно относительно низкое содержание атомов Mg и сравнительно высоким содержанием атомов Al.

В спектрах второй группы образцов достаточно интенсивные резонансные линии, как в центральной части, так и на краях спектров (рис.1, образец №9). Это означает, что в образцах второй группы практически в равной степени присутствуют катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

В третью группу объединены образцы, спектры которых состоят в основном из парциальных спектров катионов Fe^{3+} , о чем можно судить по наличию интенсивных линий в центральной части спектров (рис.1, образец №15). Отметим, что в образцах третьей группы содержание атомов Mg более чем в два раза превышает их содержание в образцах первой группы. При этом они характеризуются пониженным содержанием атомов алюминия.

Экспериментальные мессбауэровские спектры низких везувианов представлены на рис.2. По внешнему виду спектры похожи на спектры образцов высоких везувианов, отнесенных нами к третьей группе (см. рис.1, образец №15).

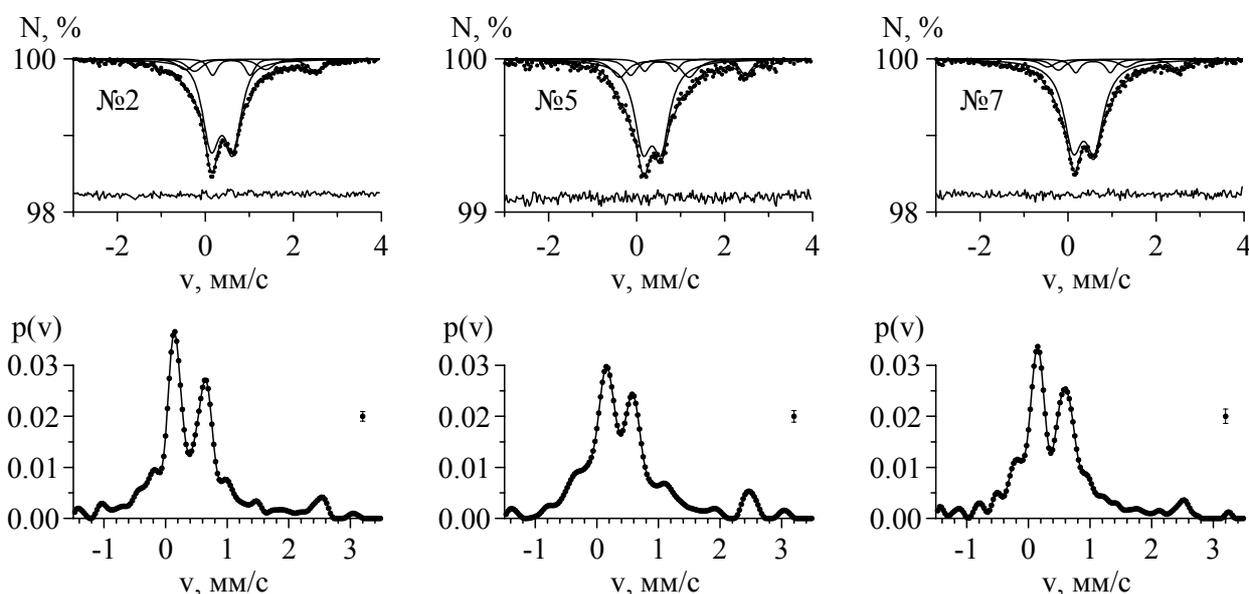


Рис.2. Характерные мессбауэровские спектры низких везувианов, результаты восстановления функции распределения $p(v)$ положения одиночной резонансной линии и модельной расшифровки спектров.

Так же как и в спектрах образцов этой группы, в спектрах низких везувианов интенсивная центральная часть указывает на то, что в низких везувианах содержание катионов Fe^{3+} заметно превышает содержание катионов Fe^{2+} . Однако есть и различия, а именно, заметная асимметрия центральной части в большинстве спектров низких везувианов.

В третьем и четвертом параграфах приведены результаты обработки и анализа мессбауэровских спектров везувианов методами модельной расшифровки и восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров. Для выбора модели расшифровки (в первую очередь числа парциальных спектров) и задания начальных значений сверхтонких параметров нами были

восстановлены функции распределения $p(\nu)$ положения одиночной резонансной линии с целью повышения разрешения в экспериментальных спектрах (см. рис.1,2). На основе сравнительного анализа результатов восстановления функции распределения $p(\nu)$ для спектров всех исследованных образцов нам удалось выявить парциальные спектры, соответствующие различным валентным и структурным состояниям атомов железа в везувианах. При этом резонансные линии экспериментальных мессбауэровских спектров, интенсивности которых изменялись синхронно от образца к образцу, т.е. уменьшались или увеличивались одновременно, были объединены нами в квадрупольные дублеты.

В общем случае спектры высоких везувианов обрабатывались в предположении о том, что они состоят из совокупности пяти квадрупольных дублетов, а спектры низких везувианов – из совокупности четырех дублетов с существенно разными значениями сверхтонких параметров и относительных интенсивностей (см. рис.1,2).

В пятом параграфе проведено сопоставление результатов модельной расшифровки мессбауэровских спектров (сдвига мессбауэровской линии δ , квадрупольного смещения ε и ширины Γ компонент спектра) и литературных данных об особенностях кристаллической структуры высоких и низких везувианов, которое позволило установить валентное и структурное состояния атомов железа в исследованных образцах (табл.1,2).

Табл.1. Интервалы характерных значений сверхтонких параметров парциальных мессбауэровских спектров высоких везувианов и их кристаллохимическая идентификация.

Парц. спектр	δ , мм/с	ε , мм/с	Γ , мм/с	Катион	Позиция
<i>a</i>	1.23÷1.25	1.74÷1.78	0.23÷0.28	Fe ²⁺	X
<i>b</i>	1.12÷1.17	1.30÷1.35	0.33÷0.53	Fe ²⁺	Y(3)
<i>c</i>	0.34÷0.40	0.26÷0.31	0.29÷0.55	Fe ³⁺	Y(3)
<i>d</i>	0.65÷0.85	0.21÷0.35	0.22÷0.44	Fe ²⁺	Y(1)
<i>e</i>	0.40÷0.54	0.71÷0.80	0.38÷0.55	Fe ³⁺	Y(1)

Малоинтенсивный квадрупольный дублет *a* с параметрами $\delta = 1.23\div 1.25$ мм/с и $\varepsilon = 1.74\div 1.78$ мм/с соответствует катионам Fe²⁺ в 7-9-координированных позициях X структуры высокого везувиана. В спектрах низких везувианов парциальный спектр с подобными параметрами отсутствует.

Табл.2. Интервалы характерных значений сверхтонких параметров парциальных мессбауэровских спектров низких везувианов и их кристаллохимическая идентификация.

Парц. спектр	δ , мм/с	ε , мм/с	Γ , мм/с	Катион	Позиция
<i>b</i>	1.11÷1.14	1.30÷1.38	0.28÷0.47	Fe ²⁺	Y3a
<i>c</i>	0.32÷0.38	0.21÷0.31	0.42÷0.48	Fe ³⁺	Y3b
<i>g</i>	0.53÷0.63	0.33÷0.43	0.25÷0.46	Fe ³⁺	Y3a
<i>e</i>	0.38÷0.51	0.78÷0.99	0.41÷0.47	Fe ³⁺	Y1a или Y1b

Квадрупольный дублет *b* в спектрах высоких и низких везувианов соответствует двухвалентным катионам Fe²⁺ в октаэдрическом кислородном окружении. В высоких везувианах это позиция Y(3). В низких везувианах расстояния Me-O в октаэдрах Y3a и Y3b различны (Y3a-O – 1.963÷1.982 Å, Y3b-O – 1.924÷1.940 Å), что указывает на различное заполнение этих позиций катионами Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ и Ti⁴⁺. Более крупные катионы, например Mg²⁺ и Fe²⁺, предпочитают занимать позицию Y3a, а катионы Fe³⁺ и Al³⁺ входят в позицию Y3b. Исходя из этих соображений малоинтенсивный квадрупольный дублет *b* в низких везувианах отнесен нами к катионам Fe²⁺ в более крупной октаэдрической позиции Y3a.

Значения сдвига мессбауэровской линии $\delta = 0.32\div 0.40$ мм/с и квадрупольного смещения $\varepsilon = 0.21\div 0.31$ мм/с для интенсивного квадрупольного дублета *c* характерны для катионов Fe³⁺ в октаэдрическом кислородном окружении: в высоких везувианах в позиции Y(3), в низких – Y3b.

Квадрупольный дублет *d*, наблюдаемый в спектрах высоких везувианов, мы отнесли к катионам Fe²⁺ в 5-координированной позиции Y(1). Эта позиция расположена практически в плоскости основания квадратной пирамиды из атомов кислорода в позиции O(6) с вершиной из атома кислорода в позиции O(10). Именно таким расположением катиона Fe²⁺ можно объяснить заниженные, по сравнению с характерными для катионов Fe²⁺ в 5-координированном кислородном окружении, значения сдвига (характерного для кислородной координации "square plane") и квадрупольного смещения (из-за конкуренции электронного и решеточного вкладов). При этом мы обнаружили, что при более высоком содержании атомов F значения сдвига δ для этого квадрупольного дублета выше. Появление атомов F вместо атомов O в позиции O(10) за счет большей электроотрицательности приводит к уменьшению

электронной плотности в области расположения ядра железа и увеличению сдвига мессбауэровской линии.

Квадрупольный дублет *e* в спектрах везувианов мы отнесли к катионам Fe^{3+} в 5-координированных позициях. Заметно искаженная кислородная координация в данном случае приводит для Fe^{3+} к сравнительно большим значениям квадрупольных смещений (из-за наличия в основном только решеточного вклада).

В спектрах низких везувианов наблюдается также квадрупольный дублет *g* (табл.2). Значения сдвига мессбауэровской линии для этого дублета могут быть отнесены к катионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Разумно предположить, что если более интенсивный квадрупольный дублет *c* соответствует катионам Fe^{3+} в позиции Y3b, то менее интенсивный дублет *g* – катионам Fe^{3+} в позиции Y3a.

С учетом химического состава предлагаемое распределение катионов железа согласуется с кратностью и заселенностью кристаллографически неэквивалентных позиций в структурах высоких и низких везувианов.

В результате модельной расшифровки, помимо значений сверхтонких параметров, были получены значения относительных интенсивностей парциальных спектров. При малой толщине образца, в предположении о равенстве вероятностей эффекта Мессбауэра для различных катионов железа в неэквивалентных позициях, относительная интенсивность парциального спектра равна относительному содержанию катионов в этих позициях.

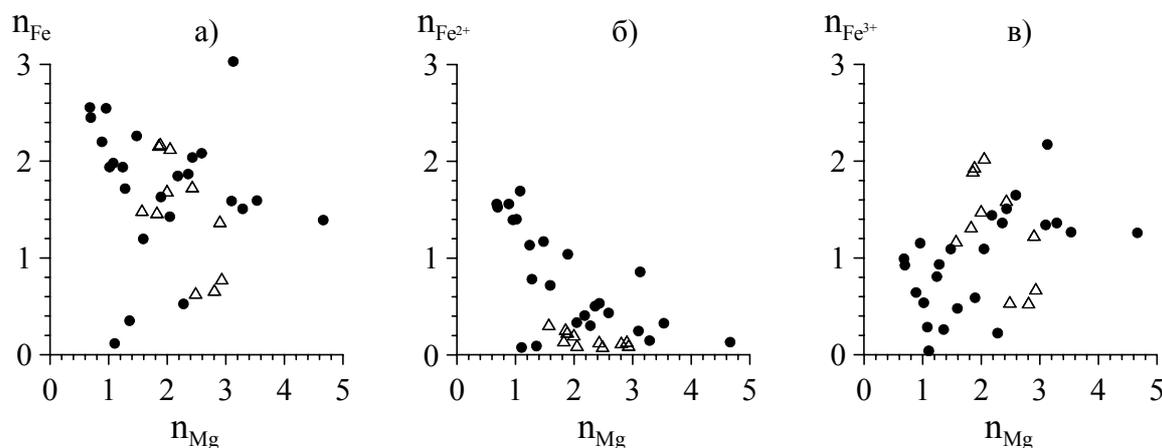


Рис.3. Зависимости содержания атомов Fe (а), катионов Fe^{2+} (б) и Fe^{3+} (в) от содержания атомов Mg в образцах высоких (•) и низких (Δ) везувианов.

Зная общее количество атомов железа в образцах везувианов, мы рассчитали содержание катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в образцах (см. рис.3), а также их распределение по неэквивалентным позициям структуры. Как видно, в низких везувианах содержание катионов Fe^{3+} заметно превышает содержание катионов Fe^{2+} . В высоких везувианах относительное содержание катионов Fe^{2+} значительно увеличивается с уменьшением содержания атомов Mg, достигая 80% от общего числа атомов Fe.

В шестом параграфе проведен анализ корреляционных зависимостей между содержаниями основных катионов в образцах везувианов, включая катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , данные о содержании которых получены в результате проведенных мессбауэровских исследований. Этот анализ наряду с основными схемами изовалентного изоморфного замещения:



позволил установить схемы гетеровалентного изоморфного замещения, реализующиеся в везувианах исследованной коллекции:



Корреляционные зависимости, иллюстрирующие схемы изоморфного замещения представлены на рис.4.

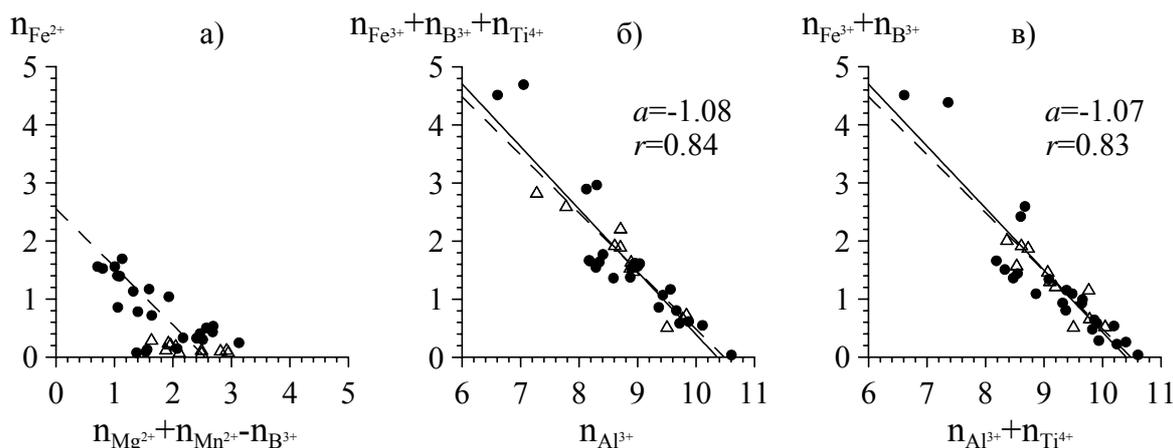


Рис.4. Корреляционные зависимости, иллюстрирующие схемы:

- изовалентного замещения (1) с учетом гетеровалентного (3);
- изовалентного замещения (2) с учетом двух гетеровалентных (3) и (4), в случае, когда в замещении по схеме (4) участвуют катионы Fe^{3+} ;
- изовалентного замещения (2) с учетом двух гетеровалентных (3) и (4), в случае, когда в замещении по схеме (4) участвуют катионы Al^{3+} .

Можно отметить, что в случае замещения катионов Fe^{2+} на катионы Mn^{2+} и Mg^{2+} , даже с учетом гетеровалентного механизма (3) с участием атомов бора, есть образцы, для которых, по-видимому, реализуются другие механизмы (рис.4а). Сравнение параметров корреляции r и тангенсов угла наклона прямой a указывает на то, что гетеровалентное замещение (4) протекает как с участием катионов Fe^{3+} , так и с участием катионов Al^{3+} (рис.4б,в).

Четвертая глава посвящена исследованию синтетических ферритов-гранатов и цирконолитов, содержащих Gd, La, Ce и Th в качестве имитаторов трех- и четырехвалентных радиоактивных актинидов.

В первом параграфе изложены результаты исследования ферритов-гранатов. По химическому составу образцы ферриты-гранаты можно разделить на несколько небольших серий (табл.3).

Табл.3. Химические формулы образцов ферритов-гранатов.

№	Химическая формула
1	$\text{Ca}_{2.55}\text{Th}_{0.45}\text{Zr}_{2.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_{12}$
2	$\text{Ca}_{2.52}\text{Ce}_{0.51}\text{Zr}_{1.92}\text{Fe}_{3.05}\text{O}_{12}$
3	$\text{Ca}_{1.54}\text{GdTh}_{0.47}\text{Zr}_{1.10}\text{Fe}_{3.92}\text{O}_{12}$
4	$\text{Ca}_{1.62}\text{Gd}_{0.98}\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{1.16}\text{Fe}_{3.79}\text{O}_{12}$
5	$\text{Ca}_{1.64}\text{GdTh}_{0.47}\text{Zr}_{1.10}\text{Fe}_{3.80}\text{O}_{12}$
6	$\text{Ca}_{1.56}\text{Gd}_{0.96}\text{Th}_{0.45}\text{Zr}_{1.08}\text{Al}_{0.88}\text{Fe}_{3.08}\text{O}_{12}$
7	$\text{Ca}_{1.61}\text{Gd}_{0.99}\text{Th}_{0.43}\text{Zr}_{1.11}\text{Al}_{1.67}\text{Fe}_{2.20}\text{O}_{12}$
8	$\text{Ca}_{1.74}\text{Gd}_{1.08}\text{Th}_{0.29}\text{Zr}_{1.19}\text{Al}_{2.69}\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{12}$
9	$\text{Ca}_{1.58}\text{Gd}_{0.55}\text{Ce}_{0.45}\text{La}_{0.40}\text{Zr}_{1.19}\text{Al}_{1.62}\text{Fe}_{2.21}\text{O}_{12}$
10	$\text{Ca}_{1.43}\text{Na}_{0.15}\text{Gd}_{0.58}\text{Ce}_{0.35}\text{La}_{0.49}\text{Zr}_{1.16}\text{Si}_{0.14}\text{Fe}_{3.70}\text{O}_{12}$
11	$\text{Ca}_{1.20}\text{Na}_{0.23}\text{Gd}_{0.68}\text{Ce}_{0.26}\text{La}_{0.62}\text{Zr}_{1.22}\text{Si}_{0.17}\text{Fe}_{3.61}\text{O}_{12}$
12	$\text{Ca}_{1.50}\text{Na}_{0.32}\text{Gd}_{1.04}\text{Th}_{0.38}\text{Zr}_{1.22}\text{Si}_{0.15}\text{Fe}_{3.39}\text{O}_{12}$
13	$\text{Ca}_{1.38}\text{Na}_{0.39}\text{Gd}_{1.18}\text{Th}_{0.28}\text{Zr}_{1.25}\text{Si}_{0.19}\text{Fe}_{3.34}\text{O}_{12}$
14	$\text{Ca}_{1.19}\text{Na}_{0.35}\text{Gd}_{1.39}\text{Th}_{0.29}\text{Zr}_{1.15}\text{Si}_{0.26}\text{Fe}_{3.38}\text{O}_{12}$
15	$\text{Ca}_{1.33}\text{Gd}_{0.89}\text{Ce}_{0.47}\text{Sn}_{1.77}\text{Fe}_{3.54}\text{O}_{12}$
16	$\text{Ca}_{1.33}\text{Gd}_{0.89}\text{Ce}_{0.47}\text{Al}_{0.89}\text{Sn}_{1.77}\text{Fe}_{2.65}\text{O}_{12}$

Образцы №1 и №2 содержат всего по одному имитатору радиоактивных элементов – четырехвалентные Th и Ce, соответственно (см. табл.3). В образцах №3 и №4 – два имитатора: Gd^{3+} с Th^{4+} или Ce^{4+} . Третью серию представляют образцы №5-№8, в составе которых присутствует Gd^{3+} и Th^{4+} . От предыдущих образцов эта серия отличается увеличенным содержанием атомов Zr и наличием атомов Al в образцах (кроме образца №5). В состав образцов №9, №10 и №11 наряду с Gd^{3+} и Ce^{4+} входит

новый имитатор – La^{3+} . При этом, в образцах №10 и №11 содержится Na и Si. Образцы №12, №13 и №14, как и образцы №6, №7 и №8, содержат Gd^{3+} и Th^{4+} , но характеризуются отсутствием атомов Al и наличием небольшого количества атомов Si. В образцах ферритов-гранатов №15 и №16 в большом количестве присутствуют атомы олова.

Экспериментальные мессбауэровские спектры исследованных ферритов-гранатов представляют собой спектры парамагнитного типа, состоящие из нескольких квадрупольных дублетов с существенно разными значениями квадрупольного смещения ε компонент спектра и значениями сдвига мессбауэровской линии δ (см. рис.5).

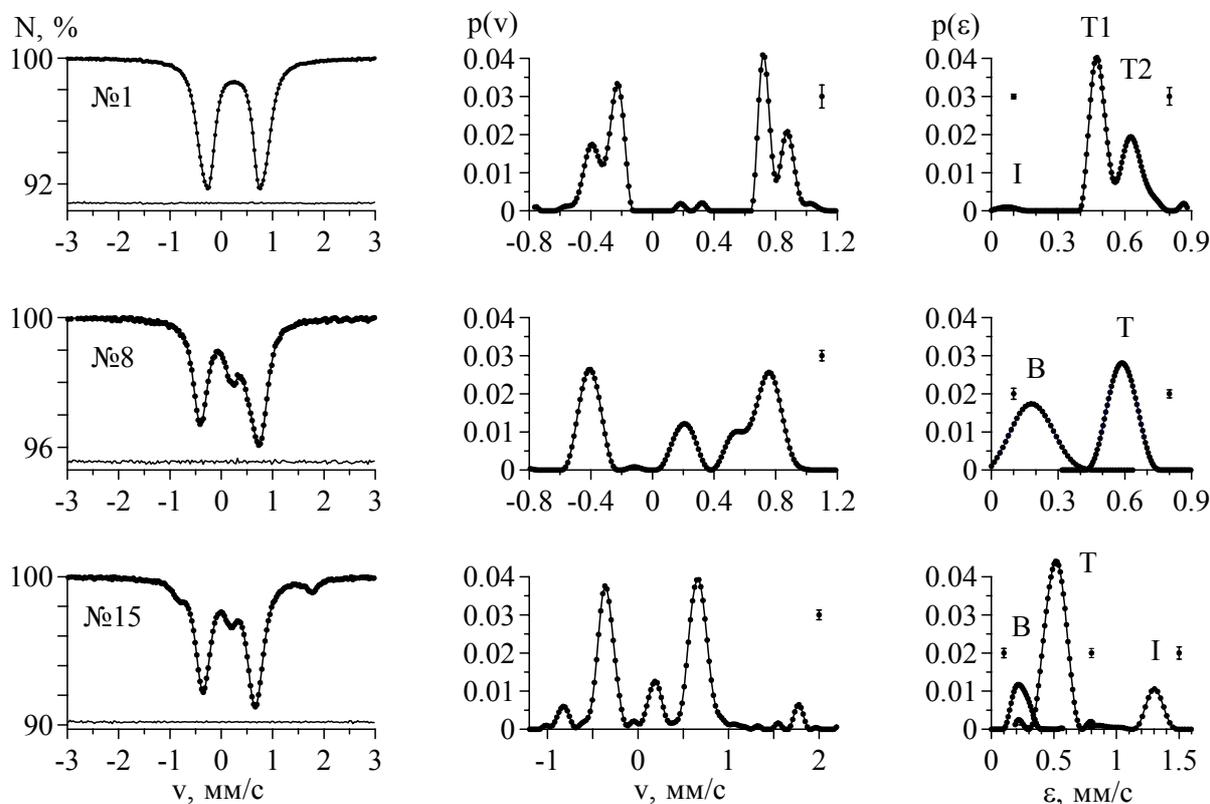


Рис.5. Характерные мессбауэровские спектры образцов ферритов-гранатов и результат восстановления функций распределения положения одиночной резонансной линии $p(v)$ и квадрупольного смещения $p(\varepsilon)$ компонент спектра.

Для решения вопроса о числе резонансных линий и их распределении по парциальным спектрам для всех экспериментальных спектров были восстановлены функции распределения $p(v)$ положения одиночной резонансной линии. Анализ результатов восстановления функций $p(v)$ позволил выбрать разумные модели

расшифровки и начальные значения варьируемых параметров для восстановления функций распределения $p(\varepsilon)$ квадрупольного смещения компонент каждого из парциальных спектров и последующей модельной расшифровки.

Результат восстановления функций $p(\nu)$ для спектров образцов №1 и №2, более простого по сравнению с остальными образцами состава, определенно указывает на наличие трех парциальных спектров в виде вложенных друг в друга квадрупольных дублетов с примерно одинаковыми значениями сдвига мессбауэровской линии δ – двух интенсивных и одного существенно менее интенсивного с небольшим квадрупольным смещением ε (см. рис.5).

Анализ результатов восстановления функций распределения $p(\nu)$ для спектров образцов №3-№12 показал, что спектры состоят из совокупности двух парциальных спектров с существенно разными значениями сдвига δ , квадрупольного смещения ε и относительных интенсивностей I (рис.5).

Для спектров образцов №13-№16, результат восстановления функций $p(\nu)$ однозначно выявил резонансные линии, составляющие парциальный спектр, отвечающий примесной фазе в исследуемых образцах. Последующее восстановление функций распределения квадрупольных смещений $p(\varepsilon)$ четко выявило три парциальных спектра – два, наблюдаемых также в образцах №3-№12 и один малоинтенсивный, обозначенный символом I (impurity – примесь) (см. рис.5).

В соответствии с результатами восстановления функций распределения $p(\nu)$ и $p(\varepsilon)$ были выбраны модели расшифровки мессбауэровских спектров образцов ферритов-гранатов. Об адекватности выбранных моделей расшифровки свидетельствует отсутствие систематических отклонений экспериментальных спектров от их огибающих, соответствующих результатам обработки (см. рис.6).

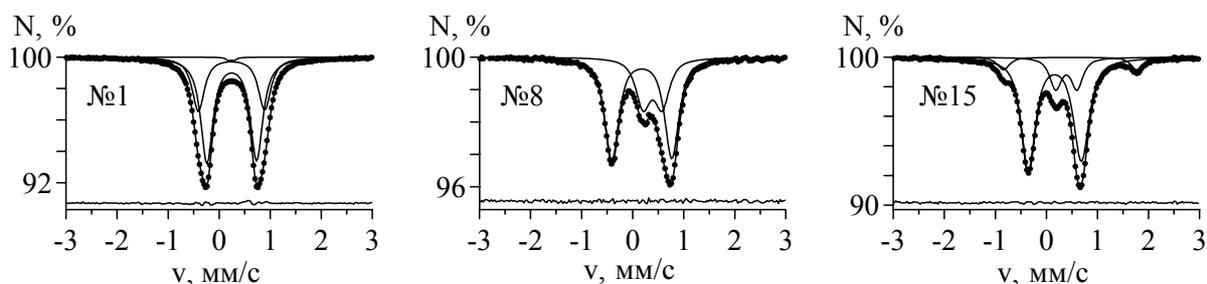


Рис.6. Результат модельной расшифровки характерных мессбауэровских спектров исследованных ферритов-гранатов.

Интервалы характерных значений сверхтонких параметров парциальных спектров, полученные в результате модельной расшифровки, приведены в табл. 4.

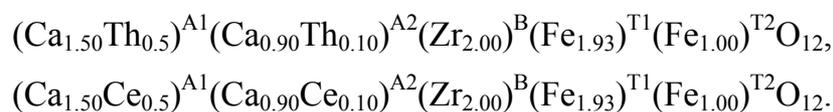
Табл.4. Интервалы характерных значений сверхтонких параметров парциальных мессбауэровских спектров образцов ферритов-гранатов и их кристаллохимическая идентификация.

Образцы	δ , мм/с	ε , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	Катион	Позиция
№1 и №2	0.18, 0.25	0.47, 0.49	0.29, 0.29	0.30, 0.29	Fe^{3+}	T1
	0.19, 0.24	0.69, 0.65	0.29, 0.29	0.30, 0.31	Fe^{3+}	T2
№3-№16	0.17÷0.19	0.52÷0.59	0.32÷0.38	0.33÷0.41	Fe^{3+}	T
	0.39÷0.42	0.19÷0.27	0.28÷0.34		Fe^{3+}	B

Для определения какой именно примеси соответствует малоинтенсивный парциальный спектр в спектрах образцов №13-№16, мессбауэровские спектры двух из них были получены в более широком интервале скоростей движения источника относительно поглотителя. Значения сверхтонких параметров, полученные в результате модельной расшифровки, позволили установить, что этот парциальный спектр соответствует гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Проведенные мессбауэровские исследования показали, что в образцах №1 – $\text{Ca}_{2.5}\text{Th}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ и №2 – $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$, катионы Fe^{3+} занимают две тетраэдрические позиции T1 и T2, заселенные в отношении ~2:1. Такое расщепление тетраэдрической позиции на две свидетельствует о столь высокой степени ближнего порядка, что она должна неизбежно быть следствием установления дальнего порядка в структуре. Следовательно, образцы №1 и №2 могут иметь иную кристаллическую структуру по сравнению с остальными образцами. В остальных образцах ферритов-гранатов катионы Fe^{3+} занимают одну тетраэдрическую позицию T, и значительное количество атомов Fe находится в октаэдрической позиции B (см. табл. 4).

С целью уточнения кристаллических структур образцов ферритов-гранатов с существенно разными мессбауэровскими спектрами был использован метод полнопрофильного рентгеноструктурного анализа. Образцы №1 и №2 были уточнены в тетрагональной сингонии с пр. гр. $I4_1/acd$, образцы №3 и №4 – в кубической сингонии с пр. гр. $Ia3d$. Проведенные исследования позволили уточнить кристаллохимические формулы ферритов-гранатов №1 и №2:



Результаты исследования цирконолитов представлены во втором параграфе четвертой главы. Из 15 исследованных образцов структуры 7 принадлежат моноклинной и 8 – ромбической сингонии (см. табл.5).

Табл.5. Химические формулы образцов цирконолитов.

№	Химическая формула	Сингония
1	$GdZrTiAl_{0.25}Fe_{0.75}O_7$	ромбич.
2	$Gd_{0.96}Zr_{1.11}Ti_{0.95}Al_{0.27}Fe_{0.70}O_7$	ромбич.
3	$Gd_{0.2}Ca_{0.8}ZrTi_{1.8}Fe_{0.2}O_7$	монокл.
4	$Gd_{0.4}Ca_{0.6}ZrTi_{1.6}Fe_{0.4}O_7$	монокл.
5	$Gd_{0.6}Ca_{0.4}ZrTi_{1.4}Fe_{0.6}O_7$	монокл.
6	$Gd_{0.8}Ca_{0.2}ZrTi_{1.2}Fe_{0.8}O_7$	ромбич.
7	$GdZrTiFeO_7$	ромбич.
8	$GdZrTiAl_{0.2}Fe_{0.8}O_7$	ромбич.
9	$GdZrTiAl_{0.4}Fe_{0.6}O_7$	ромбич.
10	$GdZrTiAl_{0.6}Fe_{0.4}O_7$	ромбич.
11	$GdZrTiAl_{0.8}Fe_{0.2}O_7$	ромбич.
12	$Gd_{0.6}Ca_{0.4}ZrTi_{1.4}Al_{0.2}Fe_{0.4}O_7$	монокл.
13	$Gd_{0.6}Ca_{0.4}ZrTi_{1.4}Al_{0.4}Fe_{0.2}O_7$	монокл.
14	$Gd_{0.99}Zr_{1.11}Ti_{0.98}Al_{0.82}Fe_{0.10}O_7$	монокл.
15	$Gd_{0.82}Ca_{0.21}Zr_{1.09}Ti_{1.13}Al_{0.69}Fe_{0.05}O_7$	монокл.

Характерные экспериментальные мессбауэровские спектры моноклинных и ромбических цирконолитов представлены на рис.7.

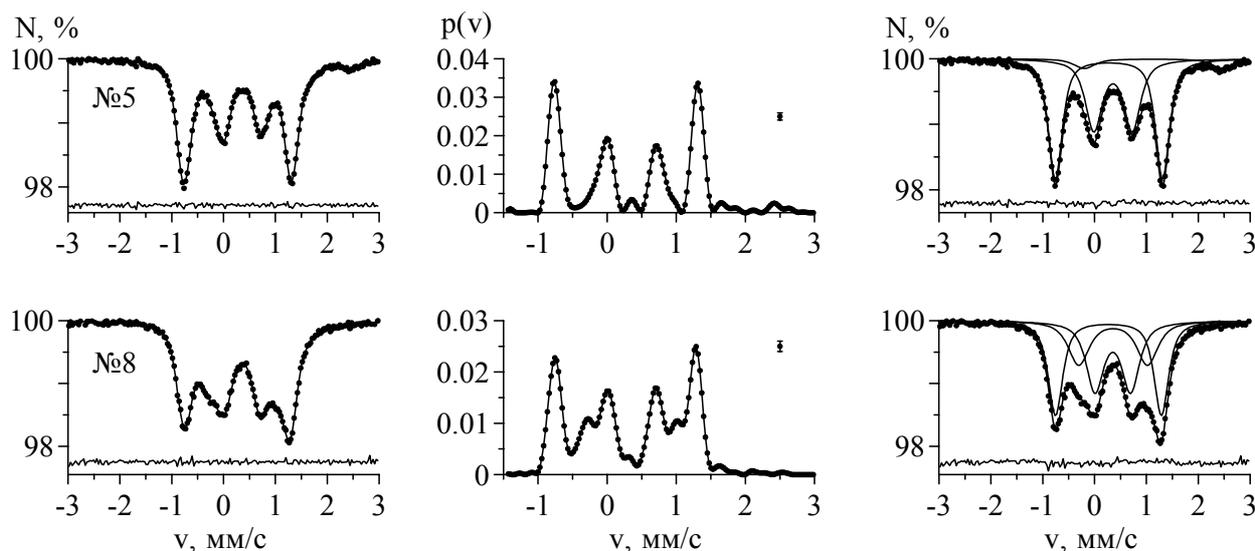


Рис.7. Характерные мессбауэровские спектры моноклинных и ромбических цирконолитов, результат восстановления функций распределения $p(v)$ и модельной расшивки спектров.

Для всех спектров была восстановлена функция распределения $p(\nu)$ положения резонансной линии с целью повышения разрешения в спектре. Для моноклинных цирконолитов функция $p(\nu)$ выявила наличие в спектре двух достаточно интенсивных квадрупольных дублетов (a и b) с разными значениями квадрупольных смещений ϵ и одного малоинтенсивного дублета (d) с существенно большим значением сдвига δ мессбауэровской линии.

В спектрах ромбических цирконолитов наряду с двумя интенсивными дублетами (a и b), наблюдаемыми в спектрах моноклинных цирконолитов, появляется третий, также достаточно интенсивный квадрупольный дублет (c).

Анализ результатов восстановления функций $p(\nu)$ для всей совокупности спектров цирконолитов позволил выбрать адекватные модели расшифровки экспериментальных мессбауэровских спектров (см. рис.7). Значения сверхтонких параметров парциальных мессбауэровских спектров, полученные в результате модельной расшифровки, приведены в табл.6. Анализ значений сверхтонких параметров и сопоставление их с данными о структурах моноклинных и ромбических цирконолитов позволил провести предварительную кристаллохимическую идентификацию спектров (табл.6).

Табл.6. Интервалы характерных значений сверхтонких параметров парциальных мессбауэровских спектров цирконолитов и их предварительная кристаллохимическая идентификация.

Парц. спектр	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Γ , мм/с	Катион	Позиция
a	0.34÷0.36	0.32÷0.40	0.37÷0.50	Fe^{3+}	M6(1) или M6(2) ?
b	0.26÷0.28	1.02÷1.11	0.30÷0.35	Fe^{3+}	M5
c	0.34÷0.38	0.62÷0.71	0.36÷0.50	Fe^{3+}	M6 или M4 ?
d	1.11÷1.14	1.26÷1.37	0.41÷0.49	Fe^{2+}	M6(1), M6(2) или примесь ?

Квадрупольный дублет a отнесен нами к катионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Однако указать, какую из двух неэквивалентных позиций M6(1) или M6(2) занимают катионы Fe^{3+} , опираясь только на значения сверхтонких параметров, невозможно.

Значения сдвига мессбауэровской линии δ для квадрупольного дублета b (табл.6) соответствуют катионам Fe^{3+} в 5-координированной позиции M5 в структурах моноклинного и ромбического цирконолитов. Данная позиция

представляет собой сильно искаженную треугольную бипирамиду, что объясняет наблюдаемые большие значения квадрупольного смещения ε компонент дублета b .

На основании анализа только значений сверхтонких параметров спектра не представлялось возможным достоверно идентифицировать и квадрупольный дублет c . По значениям сдвига мессбауэровской линии $\delta = 0.34 \div 0.38$ мм/с этот дублет может быть отнесен к катионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Однако большие значения квадрупольных смещений $\varepsilon = 0.62 \div 0.71$ мм/с не позволяют однозначно утверждать это. Такие значения сверхтонких параметров могут также соответствовать катионам Fe^{3+} в искаженном тетраэдрическом кислородном окружении.

Для однозначной идентификации парциальных спектров цирконолитов были проведены расчеты связевых валентностей и тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах Fe^{57} для возможных кристаллографически неэквивалентных позиций катионов Fe^{3+} в структуре моноклинных и ромбических цирконолитов. В качестве примера приведем результаты расчетов для образца ромбического цирконолита №6 – $\text{Gd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ZrTi}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_7$.

Сначала с помощью полнопрофильного рентгеноструктурного анализа была уточнена кристаллическая структура этого образца ромбического цирконолита: определена его пространственная группа ($Cmca$), координаты атомов и заселенности позиций (табл.7).

Табл.7. Координаты атомов (x, y, z) и заселенности позиций (N) в кристаллической структуре образца №6 ромбического цирконолита.

Позиция	Кратность	Атом	x	y	z	N
M8	8	Gd	0.25	0.1153(1)	0.25	0.80(3)
	8	Ca	0.25	0.1153(1)	0.25	0.20(3)
M7	8	Zr	0.5	0.2344(1)	-0.0162(2)	1
M6(1)	4	X	0	0	0	1
M6(2)	8	X	0.25	0.1330(2)	0.75	1
M5	8	X	0.5	0.0150	-0.039	0.15(20)
M4	8	X	0.404(2)	0	0	0.35(20)
O1	16	O	0.19116(8)	0.0322(4)	-0.1186(6)	1
O2	16	O	0.2070(8)	0.2333(5)	-0.1179(5)	1
O3	8	O	0.5	0.1013(6)	0.094(1)	1
O4	8	O	0	0.1251(7)	0.096(1)	1
O5	8	O	0.5	0.1410(7)	-0.1717(8)	1

Поскольку с помощью метода Ритвельда практически невозможно установить соотношение атомов железа и титана в позициях из-за близости значения факторов рассеяния, заселенности позиций М6(1), М6(2), М5 и М4 были заданы в соответствии с химической формулой в виде "виртуального элемента" X состава 0.6Ti+0.4Fe. Сумма заселенностей позиций М4 и М5 в соответствии с литературными данными задавалась равной 0.5.

С целью определения разумности результата уточнения структуры, а также установления предпочтения катионов Ti и Fe к заполнению позиций М6(1), М6(2), М5 и М4, были рассчитаны связевые валентности катион-анион в структуре цирконолита:

$$V_i = \sum_j v_{ij} = \sum_j e^{\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b}}$$

Здесь v_{ij} – связевая валентность между катионом i и анионом j , R_{ij} – параметр связевой валентности для данной пары катион-анион в кристалле (расстояние катион-анион для $v_{ij}=1$), d_{ij} – расстояние между катионом i и анионом j , b – универсальная константа, равная 0.37 Å. Полученные значения связевых валентностей представлены в табл.8.

Табл.8. Результат расчета связевых валентностей катион-анион в ромбическом цирконолите №6.

Позиция	Катион	R_{ij}	O1	O2	O3	O4	O5	V_i	V_f
M8	Gd	2.065	0.31×2	0.28×2	0.38×2	0.40×2	—	2.8	3
	Ca	1.967	0.24×2	0.22×2	0.29×2	0.31×2	—	2.1	2
M7	Zr	1.937	—	0.68×2 0.31×2	0.53×1	0.59×1	0.74×1	3.8	4
M6(1)	Fe	1.759	0.69×4	—	—	0.51×2	—	3.8	3
	Ti	1.815	0.80×4	—	—	0.59×2	—	4.4	4
M6(2)	Fe	1.759	0.54×2	0.57×2	—	—	0.53×2	3.3	3
	Ti	1.815	0.62×2	0.66×2	—	—	0.62×2	3.8	4
M5	Fe	1.759	0.17×2 0.05×2	—	0.98×2	—	0.29×1	2.7	3
	Ti	1.815	0.20×2 0.06×2	—	1.14×2	—	0.33×1	3.2	4
M4	Fe	1.759	0.50×2	—	0.78×2	—	0.07×2	2.7	3
	Ti	1.815	0.58×2	—	0.91×2	—	0.09×2	3.2	4

Значения сумм связевых валентностей V_i , которые должны быть близки к значениям формальной степени окисления катиона V_f , указывают на то, что из двух

октаэдрических позиций катионы железа вероятнее всего занимают позицию М6(2), а не М6(1). Позиции М4 и М5, по всей видимости, предпочитают занимать катионы Fe^{3+} , а не катионы Ti^{4+} .

Для оценки квадрупольных смещений ε компонент мессбауэровского спектра для катионов Fe^{3+} и сравнения их с полученными экспериментальными данными проведен расчет решеточного вклада в тензор ГЭП на ядрах ^{57}Fe в рамках модели точечных зарядов. Для учета эффекта экранирования использовался фактор антиэкранирования Штернхеймера $\gamma_{\infty} = -9.14$. Расчет тензора ГЭП на ядрах ^{57}Fe был проведен для возможных кристаллографически неэквивалентных позиций катионов Fe^{3+} в структуре цирконолита при всех предполагаемых вариантах заселенностей 4-, 5- и 6-координированных позиций атомами Fe и Ti. При этом в расчет были вовлечены более 50 тысяч атомов на расстояниях до 40 Å от интересующих нас позиций. Значения квадрупольных смещений вычислялись по формуле:

$$\varepsilon = \frac{|e^2 q Q|}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где eQ – квадрупольный момент ядра ($Q = 0.15$ б), eq – главная компонента тензора ГЭП, η – параметр асимметрии тензора ГЭП.

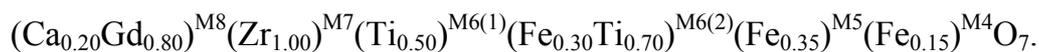
Сопоставив значения квадрупольных смещений $\varepsilon_{\text{расч}}$, полученные в результате расчета, со значениями $\varepsilon_{\text{эксп}}$, полученными в результате мессбауэровских исследований (см. табл.9), а также, принимая во внимание значения сумм связевых валентностей (табл.8), мы пришли к выводу, что возможен единственный вариант распределения катионов Fe и Ti по позициям М6(1), М6(2), М5 и М4 (см. табл.9).

Табл.9. Рассчитанные ($\varepsilon_{\text{расч}}$) и экспериментально полученные ($\varepsilon_{\text{эксп}}$) значения квадрупольных смещений, а также распределение катионов Ti^{4+} и Fe^{3+} по неэквивалентным позициям в структуре ромбического цирконолита №6.

Позиция	Катион	N	$\varepsilon_{\text{расч}}$, мм/с	$\varepsilon_{\text{эксп}}$, мм/с	Парц. спектр
М6(1)	Ti	1.00	—	—	—
М6(2)	Ti	0.70	—	—	—
	Fe	0.30	0.157	0.353(5)	<i>a</i>
М5	Fe	0.35	0.823	1.080(2)	<i>b</i>
М4	Fe	0.15	0.467	0.639(13)	<i>c</i>

Таким образом, анализ результатов теоретических расчетов и мессбауэровских данных позволил однозначно установить распределение катионов Fe по

кристаллографически неэквивалентным позициям структуры цирконолита, что в свою очередь позволило уточнить его кристаллохимическую формулу:



Анализ относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров всех исследованных цирконолитов показал, что и в моноклинных и в ромбических цирконолитах атомы железа предпочитают занимать 5-координированные позиции структур. Существенное количество катионов Fe^{3+} (до 40%) находится в октаэдрических позициях. В ромбических цирконолитах до 30% атомов железа занимают тетраэдрическую позицию.

Основные результаты и выводы

1. Впервые методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe исследована коллекция образцов природных высоких (пр. гр. *P4/nnc*) и низких (пр. гр. *P4/n*) везувианов с широкими вариациями химического состава.

1.1 Выявлены отличительные особенности мессбауэровских спектров высоких и низких везувианов. Показано, что число парциальных спектров и значения их сверхтонких параметров связаны со степенью упорядочения кристаллической структуры и особенностями химического состава везувианов.

1.2. Установлено валентное состояние атомов железа в образцах исследованной коллекции. Показано, что в низких везувианах, содержание катионов Fe^{3+} заметно превышает содержание катионов Fe^{2+} . В высоких везувианах относительное содержание катионов Fe^{2+} значительно увеличивается с уменьшением содержания атомов Mg, достигая 80% от общего числа атомов Fe.

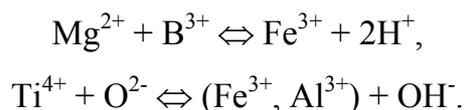
1.3. Предложено обоснованное распределение катионов железа по кристаллографически неэквивалентным позициям структур везувианов:

- в высоких везувианах катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают как 5-, так и 6-координированные позиции, небольшое количество катионов Fe^{2+} находится в 7-9-координированных позициях структуры;
- в низких везувианах катионы Fe^{3+} занимают две кристаллографически неэквивалентные октаэдрические позиции и 5-координированную позицию структуры; катионы Fe^{2+} занимают только октаэдрические позиции.

4. Наряду с основными схемами изовалентного изоморфного замещения:



установлены схемы гетеровалентного замещения в везувианах:



2. Впервые методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe исследованы синтетические ферриты-гранаты, содержащие Gd, La, Ce и Th в качестве имитаторов трех- и четырехвалентных радиоактивных актинидов.

2.1. Установлено, что во всех исследованных ферритах-гранатах атомы железа находятся в трехвалентном состоянии.

2.2. Установлено, что в ферритах-гранатах с одним имитатором радиоактивных актинидов (Th или Ce) атомы железа занимают две кристаллографически неэквивалентные тетраэдрические позиции. В ферритах-гранатах с двумя и более имитаторами атомы железа занимают тетраэдрическую и октаэдрическую позиции структуры. Привлечение метода полнопрофильного рентгеноструктурного анализа позволило установить, что первые образцы имеют тетрагональную структуру с пр. гр. $I4_1/acd$, а вторые – кубическую структуру с пр. гр. $Ia3d$.

2.3. С привлечением результатов полнопрофильного рентгеноструктурного анализа уточнены кристаллохимические формулы тетрагональных образцов ферритов-гранатов.

3. Впервые методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe исследованы ромбические и моноклинные цирконолиты, содержащие Gd в качестве имитатора трехвалентных радиоактивных актинидов.

3.1. Установлено, что в ромбических цирконолитах атомы железа находятся в трехвалентном состоянии. В образцах моноклинных цирконолитов помимо катионов Fe^{3+} в небольшом количестве (менее 7%) присутствуют катионы Fe^{2+} .

3.2. Показано, что и в моноклинных и в ромбических цирконолитах атомы железа предпочитают занимать 5-координированные позиции структур. Существенное количество катионов Fe^{3+} (до 40%) находится в октаэдрических позициях. В ромбических цирконолитах до 30% атомов железа занимают тетраэдрическую позицию.

3.3. С привлечением результатов полнопрофильного рентгеноструктурного анализа уточнены кристаллохимические формулы двух образцов цирконолитов – моноклинного и ромбического.

Основные публикации по теме диссертации.

1. Rusakov V.S., Urusov V.S., Kovalchuk R.V., Kabalov Yu.K., Yudincev S.V. Mössbauer study of ferrite-garnets as matrixes for disposal of highly radioactive waste products. *Нур. Int.* 2005, V.164, P.99-104.
2. Русаков В.С., Урусов В.С., Ковальчук Р.В., Кабалов Ю.К., Юдинцев С.В. Мессбауэровские исследования ферритов-гранатов содержащих Zr, Th, Ce и Gd. // Известия НАН РК, Серия физико-математическая, №2, 2005, С.152-156.
3. Русаков В.С., Ковальчук Р.В., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С. Мессбауэровские исследования везувианов. // Вестник МГУ. 2006. №4, С.43-47.
4. Русаков В.С., Ковальчук Р.В., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С. Состояние атомов железа в высоких везувианах по данным мессбауэровской спектроскопии. // Записки РМО, 2006, №4, С.91-100.
5. Ковальчук Р.В., Русаков В.С., Кабалов Ю.К., Урусов В.С. Состояние атомов железа в синтетических ферритных гранатах и цирконолитах – матрицах для захоронения актинидсодержащих отходов. // Известия Академии Наук. Серия физическая. 2007. №9 (в печати).
6. Rusakov V.S., Urusov V.S., Kovalchuk R.V., Kabalov Yu.K., Yudincev S.V. Mössbauer and X-ray study of Zr-, Th-, Ce- and Gd-containing ferrite-garnets. // 8-th International conference "Solid State Physics". 2004. Almaty, Kazakhstan. Proceedings. Vol. I. Mossbauer spectroscopy of locally heterogeneous systems. P.305-310.
7. Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С., Ковальчук Р.В., Русаков В.С., Вигасина М.Ф. Спектроскопия (инфракрасная, комбинационного рассеяния, мессбауэровская) и строение минералов группы везувиана различного происхождения. // Материалы Международной научной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов". Казань, Россия, 2005. С.34-36.
8. Ковальчук Р.В., Русаков В.С., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С. Валентное и структурное состояние атомов железа в везувианах по данным мессбауэровской спектроскопии. // Материалы Международной научной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов". Казань, Россия, 2005. С.106-108.
9. Русаков В.С., Ковальчук Р.В., Урусов В.С., Юдинцева Т.С. Мессбауэровские исследования гранатов и цирконолитов как матриц для захоронения радиоактивных отходов. // Материалы Международной научной конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов". Казань, Россия, 2005. С.210-212.
10. Rusakov V.S., Kovalchuk R.V., Urusov V.S., Yudinceva T.S. The iron atoms state in garnets and zirconolites – perspective matrixes for disposal of highly active waste products. // 5-th International Conference "Nuclear and radiation physics". 2006. Almaty, Kazakhstan. Proceedings. Vol. II. Radiation Solid State Physics and Material Science. P.102-108.
11. Rusakov V.S., Kovalchuk R.V., Borovikova E.Y., Kurazhkovskaya V.S. Iron atom state and the schemes of isomorphic substitutions in high vesuvianites. // International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. Muscat, Sultanate of Oman. ICAME'2003. Abstracts. T6/20.
12. Русаков В.С., Ковальчук Р.В., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С. Особенности структуры и изоморфизма высокого везувиана по данным мессбауэровской спектроскопии. // III Национальная кристаллохимическая конференция. Черногоровка, 2003. Тезисы докладов. С.137.

13. Русаков В.С., Ковальчук Р.В., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С. Состояние атомов железа и механизмы изоморфного замещения в высоких везувианах. // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 2003. ЕСЭМПГ-2003. Тезисы докладов. С.58-59.
14. Borovikova E., Kovalchuk R., Kurazhkovskaya V.S., Rusakov V.S. Vesuvianite: IR and Mossbauer spectroscopy data. // Abstracts of 5th EC "Mineralogy and Spectroscopy", ECMS 2004. P.17. MITT.ÖSTERR.MINER.GES. 149 (2004).
15. Русаков В.С., Ковальчук Р.В., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С. Состояние атомов железа и механизмы изоморфного замещения в везувианах. // IX International Conference Mossbauer Spectroscopy and Its Applications. Abstracts. Ekaterinburg, Russia, 2004. P.145.
16. Rusakov V.S., Urusov V.S., Kovalchuk R.V., Kabalov Yu.K., Yudincev S.V. Mössbauer investigations of Zr-, Th-, Ce- and Gd-containing ferrite-garnets. // 8-th International conference "Solid State Physics". 2004. Almaty, Kazakhstan. Abstracts. P.431-433.
17. Rusakov V.S., Kovalchuk R.V., Urusov V.S., Yudinceva T.S. The iron atoms state in garnets and zirconolites – perspective matrixes for disposal of highly active waste products. // 5-th International Conference "Nuclear and radiation physics". 2005. Almaty, Kazakhstan. Abstracts. P.288-289.
18. Ковальчук Р.В., Русаков В.С., Урусов В.С. Состояние атомов железа в синтетических ферритных гранатах и цирконолитах – матрицах для захоронения актинидсодержащих отходов. Тезисы X Международной конференции "Мессбауэровская спектроскопия и ее применение". Ижевск, Россия, 2006. С.62.
19. Ковальчук Р.В., Русаков В.С., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С. Исследование высоких и низких везувианов с помощью методов мессбауэровской спектроскопии. Тезисы X Международной конференции "Мессбауэровская спектроскопия и ее применение". Ижевск, Россия, 2006. С.135.
20. Русаков В.С., Урусов В.С., Ковальчук Р.В. Состояние атомов железа в синтетических цирконолитах – матрицах для захоронения высокоактивных отходов. Тезисы IV Национальной кристаллохимической конференции. Черногоровка, Россия, 2006. С.211.
21. Русаков В.С., Ковальчук Р.В., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С. Мессбауэровские исследования высоких и низких везувианов. Тезисы. Спектроскопия и кристаллохимия минералов. Екатеринбург, Россия, 2007. С.93-94.
22. Русаков В.С., Ковальчук Р.В., Кабалов Ю.К., Урусов В.С. Особенности кристаллической структуры и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в синтетических цирконолитах. Тезисы. Спектроскопия и кристаллохимия минералов. Екатеринбург, Россия, 2007. С.94-95.