

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

УДК 549.014.622

© Д. чл. И. Н. ПЕНЬКОВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛЛЕНИТА ( $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) МЕТОДОМ ЯКР (НОВЫЕ ДАННЫЕ)

I. N. PEN'KOV. INVESTIGATION OF SILLENITE ( $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) BY THE NQR METHOD (THE NEW DATA)

Казанский государственный университет, геологический факультет, 420111, Казань, ул. Кремлевская, 4/5

The NQR spectrum of  $^{209}\text{Bi}$  has been studied with the synthesized specimen of sillenite  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (the hydrothermal synthesis). The spectrum includes 24 lines with different intensity corresponding to 6 nonequivalent positions of Bi atoms within the unit cell. Analysis of the spectrum parameters (constants of the quadruple interaction, asymmetry parameter, intensities of lines) and comparison with analogous data for Ge- and Si-sillenites allow discussing some peculiarities of the  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  crystalchemistry. The spectrum has been interpreted with assumption that all the Bi atoms in the structure should be in the Bi(III) state, and that the  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  structure is the distorted one.

Первое сообщение о наблюдении сигналов ЯКР  $^{209}\text{Bi}$  в силлените появилось более 30 лет назад (Сафин, 1963). К сожалению, исследованный образец не был идентифицирован рентгенометрически, поскольку (по условиям синтеза) не исключается его «загрязнение» примесями и, как следствие, изменение кристаллохимии. В свое время А. А. Мариным был любезно передан нам образец силленита, синтезированный в режиме, исключающем его «загрязнение». Рентгенография подтвердила его принадлежность силлениту. Спектр ЯКР образца оказался оригинальным и достаточно сложным. Ниже рассматриваются результаты эксперимента и некоторые вытекающие из них особенности кристаллохимии и электронной структуры соединения.

**Состав и структура.** Силленитом в минералогии называют  $\gamma$ -форму  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , кристаллизующуюся в кубической сингонии (пр. гр.  $T_23$ ,  $a_0 = 10.08 \text{ \AA}$ ,  $Z = 12$ ) (Sillen, 1938). Особенностью ее является необычайная способность к легированию катионами. Это определило образование целого класса практически важных соединений под общим названием силленитов (Каргин и др., 1982). Благодаря легированию к настоящему времени искусственно получено около 50, а теоретически предсказано существование около 100 разновидностей силленитов. Обобщенная химическая формула их записывается в виде  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ , где  $M = \text{Zn, V, Al, Fe, Si, P}$  и др. В качестве компонента  $M$  могут фигурировать как один сорт катионов, так и их изоморфные пары (составные силлениты). В отсутствие в шихте примесных гетероатомов роль компонента  $M$  может выполнять висмут. Эффективная валентность атомов  $M$  может быть больше или меньше 4+, а число атомов кислорода в формульной единице больше или меньше 20.

Достоверные данные о кристаллической структуре имеются только для  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Согласно данным Е. Абрахамса и П. Дэймесаона (Abrachams, Jameson, 1967), атомы Ge образуют тетраэдрические группы, скрепляющие каркас из Bi-полиэдров. Последние представляют собой семивершинники  $\text{BiO}_7$ , в рамках которых расстояния Bi—O отчетливо дифференцируются на 3+ 2+ 2 (2.072, 2.214, 2.221, 2.622, 2.624, 3.08, 3.17 Å). С учетом трех ближайших соседей Bi-полиэдр имеет вид тригональной пирамиды  $\text{BiO}_3$ , а с учетом следующей пары атомов кислорода — искаженного полуктаэдра  $\text{BiO}_5$ .

Кристаллическая структура  $\gamma$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  после Л. Силлена уточнялась рядом исследователей. П. Крейг и Н. Стефенсон (Craig, Stephenson, 1975) подтвердили ее изоструктурность с германиевым силленитом. При этом показано, что роль компонента  $M$  в формульной единице выполняет висмут. Однако в вопросе валентного состояния  $\text{Bi}_M$  единой точки зрения нет. Авторы упомянутой работы полагают, что в позиции  $M$  находятся обе валентные формы в равной пропорции, так что химическая формула  $\gamma$ -фазы имеет вид  $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{3+}_5 \text{Bi}^{5+}_5)\text{O}_{20}$ . В этой модели структуры слабым местом является размерный фактор. Дело в том, что радиусы ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  настолько сильно различаются, что изоморфизм между ними становится маловероятным. К тому же создаются пространственные затруднения с локализацией неподеленной пары  $6s^2$ -электронов для  $\text{Bi}^{3+}$ . Удачная, на наш взгляд, попытка решения проблемы найдена в работе С. Ф. Радаева и В. И. Симонова (1992). Авторы ее, основываясь на собственных экспериментальных данных, приводят доказательства, что в позиции  $M$  находятся только катионы  $\text{Bi}^{3+}$ . Электростатический баланс зарядов при этом регулируется образованием соответствующего числа вакансий катионов в позиции  $M$  и кислорода в позиции O(3). Таким образом, структура  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  представляется как дефектная, и химическая формула модификации

**Параметры спектров ЯКР<sup>209</sup>Bi в  $\gamma$ -модификации Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si- и Ge-силленитах (77К, 7/2—9/2)**

**Parameters of NQR-spectra <sup>209</sup>Bi in  $\gamma$ -modification Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si- and Ge-sillenites (77K, 7/2—9/2)**

Образец	Группа линий	Интенсивность, отн. ед.	Константа квадрупольного взаимодействия, $e^2Qq$ , МГц	Параметр асимметрии $\eta$ , %	Ссылка
$\gamma$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2.0	495.2	19.5	Настоящая работа
	2	2.0	485.4	21.0	
	3	6.2	467.5	17.0	
	4	2.5	457.4	18.0	
	5	6.2	450.5	16.0	
	6	2.5	448.5	18.5	
$\gamma$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			495.3	46.0	(Сафин, 1963)
Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>			689.3	15.4	(Семин и др., 1972)
Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>			689.3	15.4	Та же
			687.2	15.5	

записывается в виде  $Bi_{12}^{2+}Bi_{10}^{3+}O_{19}20$ . С дефектностью связан перераспределение валентных усилий в Bi-полиэдрах каркаса, которое реализуется путем взаимных смещений атомов Bi и O. Смещения происходят таким образом, что неподеленная пара  $6s^2$ -электронов сохраняет свою стереохимическую активность. С. Ф. Радаев и В. И. Симонов выделяют три группы Bi-полиэдров, несколько различающихся по геометрии. Первая представлена полиэдрами, лишенными кислородной вершины O(3). Таких полиэдров насчитывается в структуре 20 %. Вторая группа составляет полиэдры, связанные с пустыми M-тетраэдрами. Их количество также равно 20 %. В остальной группе Bi-полиэдров (их 60 %) перераспределение электронной плотности вдоль связей Bi—O не столь существенно.

Рассмотрение геометрии Bi-полиэдров каркаса в  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показывает, что расстояния Bi—O в них дифференцированы не так заметно, как в Ge-силлените. Например, в рамках полуоктаэдра BiO<sub>5</sub> эти расстояния равны 2.045, 2.278, 2.402, 2.456, 2.561 Å. Таким образом, разбиение координации Bi на 3 + 2 здесь выглядит достаточно условно.

**Материал и методика.** Исследованный образец  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получен гидротермальным способом по методике, описанной в работе В. С. Сурниной и Б. Н. Литвина (1970). Он представлял собой группу тетраэдрических кристаллов желтовато-коричневого цвета. Порошковая рентгенография его показала следующие результаты [ $d$ , Å ( $hkl$ ): 3.223 (10) 310; 2.941 (7) 222; 2.780 (7) 321; 2.743 (8) 530; 1.654 (6) 610; 1.510 (10) 631; 1.443 (6) 710, 550, 543; 1.223 (5) 820, 644; 1.029 (5) 844].

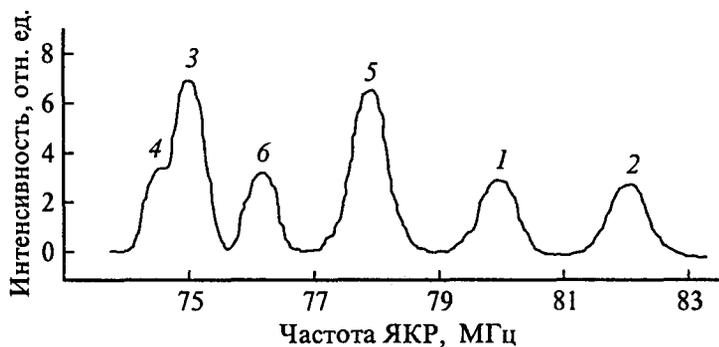
Спектр ЯКР <sup>209</sup>Bi измерен на импульсном ЯКР-спектрометре ИСП-13 при 77 К. Для устранения влияния на спектр скин-эффекта образец дробился в порошок до размера частиц  $\sim$  200 меш, помещался затем в стеклянную ампулу и заливался жидким парафином.

**Результаты и обсуждение.** Спектр ЯКР <sup>209</sup>Bi при 77 К состоит из 24 линий с ширинами порядка 200—500 кГц. В таблице приведены основные параметры спектра, рассчитанные на основании частот ЯКР для наиболее интенсивных групп линий перехода 7/2—9/2. Фрагмент спектра показан на рисунке.

Как известно (Гречишкин, 1973), имеется определенное соответствие структуры спектра ЯКР особенностям состава и кристаллической структуры исследуемого вещества. Число линий в спектре лимитируется величиной спина ядра  $I$  и числом кристаллохимически неэквивалентных позиций резонансных атомов в элементарной ячейке. Если позиции кристаллохимически равноценны, число линий в спектре (для половинного спина) равно  $N = (2I - 1)/2$ . Таким образом, ядру <sup>209</sup>Bi ( $I = 9/2$ ) должен отвечать спектр из четырех линий. В случае кристаллохимической неэквивалентности число линий удваивается (при двух позициях), утраивается (при трех) и т. д.

Группируя линии по четыре (в соответствии с числом квантовых переходов), получаем шесть кристаллохимически неэквивалентных позиций Bi(III) в ячейке исследуемого образца. Этот факт заслуживает внимания, поскольку исследованный ранее (Сафин, 1971) спектр ЯКР в  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержал всего четыре линии, отвечающие единственной позиции Bi(III) в ячейке (см. таблицу). Это различие в спектрах мы объясняем особенностями состава и структуры образцов, полученных по разным методикам. Образец, исследованный И. А. Сафиним, получен расплавлением порошка моноклинной  $\alpha$ -фазы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в запаянной кварцевой ампуле, что позволяет предположить «загрязнение» его катионами Si<sup>4+</sup>. Следует отметить также резкое различие в параметрах спектров ЯКР образца, исследованного И. А. Сафиним, и стехиометрического Si-силленита (см. таблицу).

Попытаемся теперь согласовать группы линий спектра нашего образца с моделью структуры  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предложенной ранее (Радаев, Симонов, 1992). Известно (Семин и др., 1972), что отношение интенсивностей линий спектра должно соответствовать отношению чисел резонансных атомов в каждом неэквивалентном положении или их кратностей в данной пространственной группе. Отсюда следует, что наиболее интенсив-



Фрагмент спектра ЯКР  $^{209}\text{Bi}$  в  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (77К, переход  $7/2-9/2$ ).

Fragment of the  $^{209}\text{Bi}$  NQR-spectrum in  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (77K, transition  $7/2-9/2$ ).

ные линии групп 3 и 5 (см. рисунок, таблицу) можно приписать третьей группе Вi-полиэдров, суммарное количество которых составляет 60 % от общего числа полиэдров в структуре. Следующие две наиболее высокочастотные группы линий 4 и 6 можно отнести к группе Вi-полиэдров, содержащих пустую вершину O(3). В этой группе полиэдры в большей мере оформляются в зонтичную конфигурацию с четко обособленной неподеленной парой  $b_2^2$ -электронов, что способствует образованию достаточно большого градиента  $q_z$  на резонансном ядре (константа  $e^2 Qq$  повышена). Оставшиеся две группы линий 1 и 2 соответствуют Вi-полиэдрам, связанным с пустыми тетраэдрами. Отсутствие в смежном тетраэдре катиона М приводит к стягиванию электронного облака кислородных атомов к катиону  $\text{Vi}^{3+}$  смежного полиэдра, повышая тем самым эффективную ковалентность связей и уменьшая в итоге градиент  $q_z$  на резонансном ядре. Следует отметить, что в упомянутой структурной работе не делается различий в геометрии Вi-полиэдров в рамках одной группы. Между тем в спектре ЯКР подобные различия косвенно проявляются в сдвигах частот ЯКР в пределах 1—3 МГц, а по параметру асимметрии 0.5—2.5 %.

Теоретические расчеты показывают (Гречишкин, 1972), что основной вклад в градиент поля  $q_z$  на резонансном ядре вносят  $p$ -электроны. Поскольку типичные для элементов V6-подгруппы тригональные координационные комплексы формируются  $p$ -орбиталями, в соответствующих структурах градиент  $q_z$  (константа  $e^2 Qq$ ) всегда повышен. Вместе с тем нередко бывает, когда тривиальный зонтичный комплекс  $\text{RX}_3$  (R — As, Sb, Bi; X — O, S, Se) дополняется двумя и более атомами X с расстояниями R—X, большими, чем таковые в «чистом» комплексе  $\text{RX}_3$ . В этих случаях чаще всего имеют дело с донорно-акцепторными взаимодействиями, когда в связывание включаются пустые  $d$ -орбитали атома R, играющие роль акцепторов электронов неподеленных пар от атомов-лигандов X. В соответствующих структурах градиент  $q_z$  на резонансном ядре заметно снижается и тем больше, чем меньше различие в расстояниях R—X в рамках координационного комплекса  $\text{RX}_5$ . Именно этот случай демонстрируют Вi-полиэдры в структуре  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Если рассматривать  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в сравнении, нетрудно заметить резкое различие: а) в спектрах их спектров ЯКР (в первом он сложный, многоцентровой, во втором — простой, одноцентровой), б) в величинах константы  $e^2 Qq$  (во втором она значительно больше).

Структура германиевого (кремниевого) силленита считается идеальной, где оптимально сбалансированы размерный и валентный факторы, в полной мере проявляется кубическая симметрия с эквивалентными позициями  $\text{Ge}^{4+}$  ( $\text{Si}^{4+}$ ) и висмута (III). Однако при замене  $\text{Ge}^{4+}$  на  $\text{Bi}^{3+}$  происходит существенная реконструкция структуры, затрагивающая и каркас из Вi-полиэдров. Судя по спектру ЯКР, ожидаемой ориентационной разупорядоченности Вi-полиэдров при этом не происходит. Структура приобретает черты диссимметризации.

На величину градиента  $q_z$  кроме фактора геометрии оказывает влияние и степень ионности (полярности) связей R—X. В координационных структурах (к ним относятся силлениты) ионность связей возрастает за счет поляризующего эффекта со стороны катионов смежных полиэдров. Это влияние наиболее заметно в случаях, когда полиэдры имеют общие ребра или грани, а катионы — высокую эффективную валентность. К таким катионам с полным основанием можно отнести  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  в соответствующих силленитах.

Таким образом, к геометрическому фактору (четкий порядок координации  $3 + 2 + 2$ ) формирования градиента  $q_z$  здесь добавляется электронное влияние высоковалентных катионов, передающееся через мостиковые атомы кислорода. Отсюда становятся понятными и более высокие значения константы  $e^2 Qq$  в этих соединениях по сравнению с таковой в  $\gamma$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Величина параметра асимметрии  $\eta$  в оксидах висмута со структурой силленита обычно одного порядка и не выходит за рамки значений 15—20 %. Это свидетельствует об устойчивой повторяемости в их структурах Вi-полиэдров с близкой геометрией. Наблюдаемые вариации  $\eta$  связаны с размерным фактором катионов М.

Выражаю благодарность А. А. Марину (Институт синтеза минерального сырья, г. Александров) за предоставленный образец  $\gamma$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## Список литературы

- Грещишкин В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. 263 с.
- Каргин Ю. Ф., Марин А. А., Скориков В. М. Кристаллохимия пьезоэлектриков со структурой силленита // Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 10. С. 1603—1614.
- Радаев С. Ф., Симонов В. И. Структура силленитов и атомные механизмы изоморфных замещений в них // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 914—941.
- Сафин И. А. Исследования ЯКР в некоторых неорганических соединениях As, Sb и Bi // Журнал структурной химии. 1963. Т. 4. № 1. С. 267—269.
- Семенов Г. К., Бабушкина Т. А., Якобсон Г. Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
- Сурнина В. С., Литвин Б. Н. Исследование фазообразования в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$  в гидротермальных условиях // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 3. С. 604—606.
- Abrachams S. C., Jameson P. B., Bernstein J. L. Crystal Structure of piezoelectric Bismuth Germanian Oxide  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. N 10. P. 4034—4042.
- Craig P. C., Stephenson N. C. Structural study of some body-centered cubic phases of mixed oxides involving  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : the structures of  $\text{Bi}_{28}\text{FeO}_{40}$  and  $\text{Bi}_{18}\text{ZnO}_{60}$  // J. Solid State Chem. 1975. Vol. 15. N 1. P. 1—10.
- Sillen L. G. X-Ray Studies on Bismuth Trioxide // Ark. Kemi. Miner. Geol. 1938. Vol. 12A. N 18. P. 1—6.

Поступила в редакцию  
31 мая 1999 г.

УДК 549 : 535.37

ЗВМО, № 1, 2001 г.  
Proc. RMS, N 1, 2001

© Д. чл. В. М. ЛИСИЦЫН, В. И. КОРЕПАНОВ, М. Ф. КУЗНЕЦОВ, Е. Ф. ПОЛИСАДОВА,  
Т. И. ПОЛУЭКТОВА, А. И. БАЖЕНОВ

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАЛЬЦИТОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

V. M. LISITSYN, V. I. KOREPANOV, M. F. KUZNETSOV, E. F. POLISADOVA, T. I. POLUEKTOVA,  
A. I. BAZHENOV. LUMINESCENCE OF CALCITE UNDER PULSE ELECTRON EXCITATION

Томский политехнический университет, 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30

Luminescence of calcite from different ore deposits has been studied by spectroscopy with the pulse electron excitation. All specimens have shown fluorescence with similar spectral structure. In the 230—600 nm region it is represented by an assemblage of irradiation bands with host and induced by impurities origin and decay time of some nanoseconds. In the long-wave region there is a band with 620 nm maximum ( $\text{Mn}^{2+}$ ) and luminescence decay lasted some milliseconds. It is shown that kinetics of the 620 nm band decay is determined by conditions of calcite genesis. Techniques and advantages of the calcite luminescence analysis with a temporal resolution are discussed in the paper.

Люминесцентный спектральный анализ минералов широко применяется на практике (Бахтин, 1992, Тарашан, 1978). В настоящее время для анализа используются в основном стационарные методы регистрации свечения, основанные на фото-, катодо- или рентгеновском возбуждении образцов минералов. Один из перспективных путей совершенствования метода — использование импульсной спектрометрии с временным разрешением. Дополнительные аналитические возможности при таком способе анализа минералов появляются прежде всего благодаря тому, что спектральный состав люминесценции может существенно изменяться в процессе релаксации после окончания импульса возбуждения, а также получению информации не только из спектральных, но и кинетических характеристик затухания свечения.

Использование спектрометрии с временным разрешением значительно повышает и методические возможности регистрации и расшифровки спектров люминесценции. При измерении кинетики затухания свечения после окончания воздействия возбуждающего импульса регистрируется изменение во времени интенсивности люминесценции ( $I$ ). Чаще всего кинетика описывается совокупностью экспоненциальных функций вида  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ , где  $\tau$  — характеристическое время затухания свечения,  $I_0$  — максимальная амплитуда интенсивности после воздействия импульса возбуждения. При измерениях с высоким временным разрешением величина измеряемого сигнала пропорциональна амплитуде интенсивности свечения  $I_0$ , тогда как при стационарном возбуждении —  $I_0 \cdot \tau$ . Поэтому становится возможным обнаруживать и измерять свечения с малыми  $\tau$  (но большими  $I_0$ ), которые из-за невысоких значений  $I_0 \cdot \tau$  трудно зафиксировать стационарными методами. При этом, используя разницу характеристических времен затухания свечения отдельных полос, можно легко выделить их из суммарного сложного спектра люминесценции.