

ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА НА ЯДРАХ Fe^{57}
В НОНТРОНИТЕГ. Р. МКРТЧЯН, А. А. СААКЯН, М. ПУЛАТОВ,
С. С. ЧЕКИН, А. Р. МКРТЧЯН

Методом гамма-резонансной спектроскопии установлено присутствие железа в нонтронитах в шестерной и четверной координациях. Отношение количеств ионов шестерной и четверной координаций составляет $3(\pm 0,3):1$ в нонтронитах различного состава. Постоянство этого отношения, по-видимому, свидетельствует о том, что природные образцы представляют собой не изоморфные, а простые смеси железистого нонтронита и глиноземистого бейделлита или монтмориллонита.

Известно [1, 2], что трехвалентное железо в нонтроните занимает только октаэдрическое положение и не входит в тетраэдрическую кремнекислородную сетку. Однако химические анализы наиболее богатых железом нонтронитов свидетельствуют о том, что значительная часть катионов Fe^{3+} размещается в тетраэдрическом положении [3], замещая Si^{4+} . На наличие Fe^{3+} в тетраэдрической координации указывалось также для некоторых слюд [4, 5].

Распределение Fe^{3+} по различным структурным положениям можно установить с помощью метода гамма-резонансной спектроскопии. Этим методом были изучены образцы нонтронита, различающиеся по химическому составу (табл. 1). Наиболее детально изучен образец 1, который был описан ранее [3]. Два других нонтронита (образцы 2, 3) отличаются меньшим содержанием железа и присутствием значительных количеств алюминия и магния. Все проанализированные образцы имеют типичные для нонтронита порошковые рентгенограммы и дифференциальные кривые нагревания, сходные с теми, которые были приведены ранее для чисто железистого нонтронита [3].

Исследование методом, основанным на наблюдении эффекта Мёссбауэра, проводилось на гамма-резонансном спектрометре электродинамического типа. Источником гамма-квантов служил Co^{57} в матрице хрома. Образцы в виде порошков исследовались при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Мёссбауэровские спектры анализировались на вычислительной машине „Наири-2“ с использованием специальной программы [7]. Мёссбауэровские спектры на ядрах Fe^{57} всех образцов при температуре жидкого азота оказались сходными. Наиболее характерный спектр образца 1 и величины параметров мёссбауэровских спектров приведены соответственно на рис. 1 и в табл. 2. В спектрах всех четырех образцов выделяются два дублета. Из табл. 2 видно, что изомерные сдвиги (δ), величины квадратурного расщепления (ΔE) и ширины линий (2Γ) для каждого дублета во всех образцах совпадают с точностью ошибок эксперимента. Величины изомерного сдвига говорят только о трехвалентном состоянии железа в

Таблица 1

Химические составы нонтронитов из коры выветривания на острове
Ольхон (Байкал)

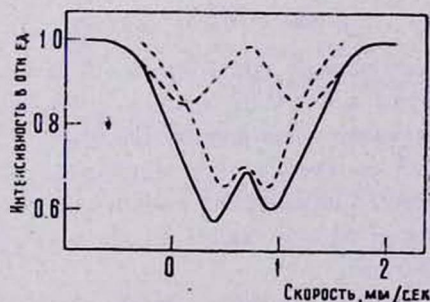
В вес. %				В пересчете на $Z+Y=12$			
окислы	1	2	3	ионы	1	2	3
SiO_2	40,16	42,02	41,05	Si^{4+}	6,734	7,030	6,680
TiO_2	0,16	0,08	0,06	$Z Fe^{3+}$	1,266	0,836	0,700
Al_2O_3	следы	3,48	9,00	Al^{3+}	—	0,134	0,620
Fe_2O_3	38,44	24,48	25,32				
FeO	2,41	2,32	не обн.	Ti^{4+}	0,020	0,010	0,010
MgO	0,04	3,45	1,98	Fe^{3+}	3,632	2,256	2,410
CaO	2,91	1,37	1,32	$Y Fe^{2+}$	0,338	0,332	—
Na_2O	0,17	0,27	0,22	Al^{3+}	—	0,548	1,102
K_2O	0,07	0,10	0,06	Mg^{2+}	0,010	0,864	0,478
H_2O^+	6,38	7,53	6,67				
H_2O^-	9,37	15,10	14,53	Ca^{2+}	0,530	0,242	0,250
CO_2	—	—	не обн.	Na^+	0,052	0,090	0,068
				$X K^+$	0,010	0,010	0,010
				OH^-	4,472	5,552	5,210
				H_2O	6,0	9,5	9,0
Сумма	100,11	100,20	100,21				

Прочерк — не определялось; не обн. — не обнаружено.

1. Нонтронит яркого травянисто-зеленого цвета из прожилков в выветренных метаморфических породах, залежи Саган-Хушинский.

2. Нонтронит грязно-зеленого цвета из скоплений в выветренных амфиболитах, мыс Бурхан.

3. Нонтронит зеленого цвета из прожилков в выветренных гнейсах, мыс Улан-Ирги.

Характерный мёссбауэровский спектр образца 1
при $T = 80^\circ K$.

нонтроните ($\delta = 0,67$ мм/сек и $\delta = 0,75$ мм/сек) при температуре $80^\circ K$, так как для Fe^{3+} в ионных соединениях характерная величина изомерного сдвига лежит в области $0,5 \pm 0,9$ мм/сек [6, 8, 9]. Изомерный

Таблица 2

Параметры мёссбауэровских спектров нонтронитов

№ образца	Ион	Координация	Т°К	δ (мм/сек)	ΔE (мм/сек)	2Γ (мм/сек)	$S_6 : S_4$
1	Fe^{3+}	6	80	0,74	0,41	0,40	3,0:1
			300	0,66	0,40	0,37	
		4	80	0,67	1,70	0,50	
			300	0,61	0,96	0,48	
1a	Fe^{3+}	6	80	0,75	0,42	0,42	2,9:1
			300	0,68	0,50	0,40	
		4	80	0,68	1,28	0,50	
			300	0,65	1,14	0,45	
2	Fe^{3+}	6	80	0,75	0,41	0,42	2,7:1
			300	0,67	0,39	0,41	
		4	80	0,68	1,26	0,40	
			300	0,64	1,16	0,45	
3	Fe^{3+}	6	80	0,75	0,41	0,40	3,4:1
			300	0,66	0,40	0,38	
		4	80	0,67	1,24	0,50	
			300	0,63	1,14	0,48	

В образце 1 параметры определены с точностью $\pm 0,01$ мм/сек, в остальных — с точностью $\pm 0,02$ мм/сек; $S_{6,4}$ — площади пиков соответственно для шестерной и четверной координаций железа при температуре жидкого азота, определенные с точностью до 10%. Малая ширина линии железа $2\Gamma = 0,40$ мм/сек (аппаратурная — 0,35 мм/сек) в октаэдрическом окружении свидетельствует об упорядоченном расположении.

сдвиг железа зависит от его координационного числа следующим образом [6, 9]:

$$\delta(8) > \delta(6) > \delta(4).$$

Отсюда и из структуры нонтронита [2] следует, что изомерные сдвиги $\delta = 0,75$ мм/сек и $\delta = 0,67$ мм/сек соответствуют октаэдрическому и тетраэдрическому окружениям железа.

Образцы 1, 2, 3 соответствуют образцам, приведенным в табл. 1 под теми же номерами. Образец 1a химически не анализировался, но он отобран поблизости от образца 1 и, по всей вероятности, близок к последнему по составу.

Сравнительно большая ширина линии железа ($2\Gamma = 0,50$ мм/сек) в тетраэдрическом положении, по-видимому, указывает на разупорядоченное размещение железа в тетраэдрах, что уже отмечалось для железистых слюд [4, 5].

В табл. 2 приведены также отношения площадей мёссбауэровских линий $S_6 : S_4$, которые эквивалентны отношению количеств атомов железа в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях [7, 8]. Как

видно, это отношение почти постоянно для всех образцов и равно $S_6 : S_4 = 3 (\pm 0,3) : 1$.

Отношение $S_6 : S_4 = 3 : 1$ для чисто железистого нонтронита хорошо соответствует его формуле, полученной путем пересчета химического анализа (см. табл. 1) по методу И. А. Борнеман-Старынкевича [10]. Пересчеты другими методами [11] также дали сходное распределение ионов в различных координациях. При пересчете анализов для двух других образцов учитывались отношения, определенные по спектрам. В этих образцах в тетраэдрические позиции наряду с Fe^{3+} входят, вероятно, и ионы Al^{3+} .

Данные химического и термовесового анализов указывают на то, что в структуре нонтронитов гидроксильных ионов содержится больше, чем требуется для заполнения идеального октаэдрического слоя $[O_{10}(OH)_4]$. Положение избыточных гидроксидов в структуре минералов монтмориллонитовой группы не определено [2]. Возможно, большая ширина линий спектра железа в тетраэдрической координации свидетельствует о размещении избыточных гидроксидов в тетраэдрических слоях, что можно объяснить каким-либо одним из ранее предложенных способов.

Ереванский государственный
университет

Поступила 25.VI.1975

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. S. Ross, S. B. Hendricks. U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 205—B, 1945.
2. Д. М. Мак-Юан. В кн. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, Изд. Мир, 1955.
3. С. С. Чекин. Изв. АН СССР, серия геолог., 8, 133 (1966).
4. Х. Стейнник. Сб. Вопросы геологии и минералогии слюд, Изд. Мир, 1965.
5. Н. Моримото, И. Д. Донней. Сб. Вопросы геологии и минералогии слюд, Изд. Мир, 1965.
6. А. С. Марфуник и др. Изв. АН СССР, серия геолог., 10, 86 (1967).
7. Э. А. Чеер. Ротапринт ЦНИИФ АН Венгрии, ЦНИ—00—12, 1968.
8. В. И. Вертхейм. Эффект Мёссбауэра. Принципы применения, Изд. АН СССР, М., 1963.
9. В. И. Гольданский. Эффект Мёссбауэра и его применение в химии, Изд. АН СССР, М., 1963.
10. И. Д. Борнеман-Старынкевич. Руководство по расчету формул минералов, Изд. Наука, 1964.
11. А. Г. Булах. Руководство и таблицы для расчета формул минералов, Изд. Недра, М., 1967.

ՄԵՍԲԱՍԵՐԻ ԷՖԵԿՏԸ ՆՈՆՏՐՈՆԻՏԻ Fe^{57} ՄԻՋՈՒԿՆԵՐԻ ՎՐԱ

Հ. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Մ. ՊՈՒԼՏՈՎ,
Ս. Ս. ՉԵԿԻՆ, Ա. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Գամմա-ռեզոնանսային մեթոդի օգնությամբ որոշված է, որ նոնտրոնիտներում երկաթի ատոմները հանդես են գալիս և քառապատիկ, և վեցապատիկ կոորդինացիաներով: Որոշված է նաև, որ բոլոր ուսումնասիրված նմուշներում վեցապատիկ և քառապատիկ կոորդինացիաների

երկաթի ատոմների քանակները տարբեր են, սակայն նրանց քանակների հարաբերությունները միշտ մնում են կայուն՝ $3(\pm 0,3) : 1$ ։ Վերջին հանգամանքը վկայում է այն մասին, որ բնական նմուշները ներկայացնում են ոչ թե իզոմորֆային, այլ նոնտրոնիտի և բեյդելլիտի (կամ մոնտմորիլոնիտի) սովորական խառնուրդներ։

MOSSBAUER EFFECT ON Fe^{57} NUCLEUS IN NONTRONIT

H. R. MKRTCHYAN, A. A. SAAKYAN, M. PULATOV,
S. S. CHEKIN, A. H. MKRTCHYAN

The presence of iron in nontronit by means of the method of γ -resonance spectroscopy was established. The ratio of ions quantity in fourfold and sixfold co-ordinations makes $3 (\pm 0,3)$ to 1 in the nontronits of different composition. The constancy of this ratio presumably indicates that the natural samples are not isomorphous, but are simple mixtures of the ferriferrous nontronit and alumina beidellit or montmorillonit.