

ОБ ИЗОМОРФНОМ ЗАМЕЩЕНИИ МАГНИЯ ЖЕЛЕЗОМ
В ЛЮДВИГИТЕ—ВОНСЕНИТЕ

Г. Р. МКРТЧЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, М. ПУЛАТОВ, А. Р. МКРТЧЯН

Методом гамма-резонансной спектроскопии исследовано изоморфное замещение Mg^{2+} двухвалентным железом. Установлено, что двухвалентное железо в структуре людвигита-вонсенита замещает изоморфно Mg^{2+} упорядоченно в трех разных положениях и в каждом из них Fe^{2+} распределяется статистически.

В литературе существует много работ, посвященных исследованию изоморфизма методом гамма-резонансной спектроскопии. В частности, авторами [1, 2] исследованы изоморфные замещения магния двухвалентным железом в куминстоните-грюнерите $(Mg, Fe^{2+})[Si_8O_{22}](OH)$, трехвалентного алюминия трехвалентным железом в эпидоте $Ca_2Al_2Fe^{2+}Si_3O_{12}(OH)$ и марганца двухвалентным железом в ильваите $CaFe^{2+}Fe^{3+}Si_2O_8(OH)$. В этих работах показано, что атом железа при замещении занимает с разными вероятностями несколько неэквивалентных положений.

Настоящая работа посвящена исследованию изоморфного замещения магния двухвалентным железом в людвигите-вонсените методом гамма-резонансной спектроскопии.

Известно [3, 4], что минералы серии людвигита-вонсенита по составу образуют непрерывный изоморфный ряд от собственно магнезиального $Mg_2Fe^{3+}BO_3O_2$ до собственного железистого $Fe^{2+}Fe^{3+}BO_3O_2$. Симметрия кристалла — ромбическая, пространственная группа — $D_{2h}^9 = Pbam$. Людвигиту свойственно изоморфное замещение магния двухвалентным железом в положениях $M_1(0; 0; 0,5)$, $M_2(0; 0,28; 0,5)$ и $M_3(0,5; 0; 0)$ [5].

Для установления характера распределения двухвалентного железа по катионным позициям были исследованы шесть образцов с различным процентным содержанием железа. Исследования проводились на мессбауэровской установке электродинамического типа. Источником гамма-лучей служил Co^{57} в матрице хрома с активностью 25 мкюри. Образцы в виде порошков исследовались при температурах 300°K и 80°K. Результаты исследования и характерные мессбауэровские спектры (при 80°K) приведены соответственно в таблице и на рис. 1—4. Полученные на эксперименте спектры поглощения обрабатывались на ЭВМ «Наири-2» методом наименьших квадратов в приближении лоренцевой формы линии.

Как видим, в первом образце (см. табл. и рис. 1), в котором процентное содержание железа составляет 18,9%, наблюдается одно положение трехвалентного железа и одно положение двухвалентного железа с характерными химическими сдвигами и квадрупольными расщеплениями $\delta_0 = 0,76$ мм/сек, $\delta_1 = 1,15$ мм/сек и $\Delta E_0 = 1,23$ мм/сек, $\Delta E_1 = 2,40$ мм/сек соответственно. При увеличении процентного содержания железа до 24,3% (см. табл., образцы № 2, 3) картина повторяется.

Таблица

№ образца	Ион	δ (мм/сек)	ΔE (мм/сек)	2Γ (мм/сек)	Полож.	Процент содерж. железа Fe^{2+}	Соотношение площадей	
							S_{M_3}/S_{M_1}	S_{M_2}/S_{M_1}
1	Fe^{3+}	0,76	1,23	0,45	M_3	18,9		
	Fe^{2+}	1,15	2,40	0,40				
2	Fe^{3+}	0,62	0,70	0,47	M_3	23,3		
	Fe^{2+}	1,20	2,48	0,46				
3	Fe^{3+}	0,59	0,70	0,47	M_3	24,3		
	Fe^{2+}	1,19	2,48	0,47				
4	Fe^{3+}	0,58	1,21	0,50	M_3	31,3	$2,29 \pm 0,1$	
	Fe^{2+}	0,92	2,49	0,50	M_1			
	Fe^{2+}	1,08	0,96	0,53				
5	Fe^{3+}	0,64	1,27	0,51	M_3	38,8	$2,05 \pm 0,1$	$0,57 \pm 0,1$
	Fe^{2+}	1,01	2,78	0,42				
	Fe^{2+}	1,32	1,15	0,37	M_1			
	Fe^{2+}	1,31	2,23	0,32				
6	Fe^{3+}	0,74	1,20	0,46	M_3	43,0	$2,05 \pm 0,1$	$0,95 \pm 0,1$
	Fe^{2+}	1,06	2,30	0,46				
	Fe^{2+}	1,38	0,78	0,42	M_1			
	Fe^{2+}	1,50	2,07	0,41				

δ — химический сдвиг, 2Γ — экспериментальная ширина линии, ΔE — квадрупольное расщепление, S_{M_i} — площадь линии поглощения M_i . Параметры спектра поглощения определены с точностью $\pm 0,02$ мм/сек.

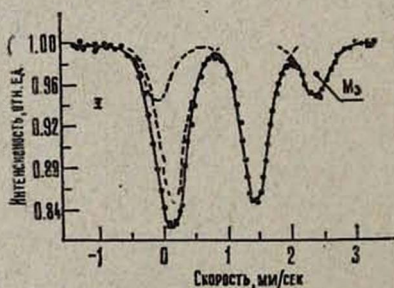


Рис. 1.

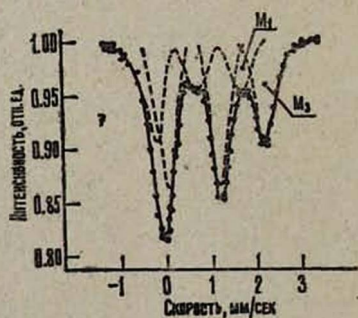


Рис. 2.

Рис. 1. Характерный мессбауэровский спектр для образца № 1 при 80°K.

Рис. 2. Характерный мессбауэровский спектр для образца № 4 при 80°K.

В образце № 4, как видно из рис. 2, для двухвалентного железа имеются два дублета квадрупольного расщепления с химическими сдвигами соответственно $\delta_3 = 0,92$ мм/сек и $\delta_1 = 1,08$ мм/сек, т. е. по мере увеличения процентного содержания железа (см. табл.) двухвалентное железо, заполняя положение M_3 , начинает замещать Mg в положении M_1 .

Когда процентное содержание железа составляет 38,8% (образец № 5), вместо двух положений двухвалентного железа наблюдаются три неэквивалентных положения с соответствующими химическими сдвигами $\delta_3 = 1,01$ мм/сек, $\delta_1 = 1,32$ мм/сек, $\delta_2 = 1,31$ мм/сек и квадрупольными расщеплениями $\Delta E_3 = 2,78$ мм/сек, $\Delta E_1 = 1,15$ мм/сек, $\Delta E_2 = 2,23$ мм/сек, т. е. при дальнейшем увеличении процентного содержания железа двухвалентное железо замещает Mg еще в новом неэквивалентном положении M_2 . Отношение площадей спектров последних двух положений есть $S_{M_2}/S_{M_1} = 0,57$ (рис. 3).

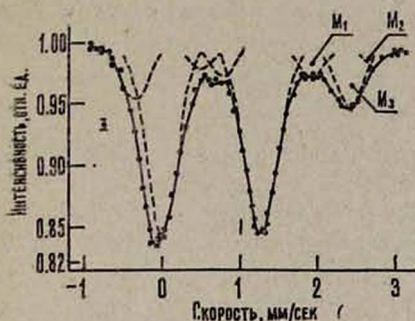


Рис. 3.

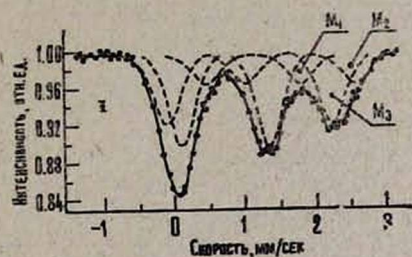


Рис. 4.

Рис. 3. Характерный мессбауэровский спектр для образца № 5 при 80°K.

Рис. 4. Характерный мессбауэровский спектр для образца № 6 при 80°K.

На рис. 4 (образец № 6) для двухвалентного железа имеются три дублета квадрупольного расщепления с отношениями площадей $S_{M_2}/S_{M_1} = 2,29$ и $S_{M_3}/S_{M_1} = 0,95$. Отсюда видно, что для образца № 6 отношение площадей S_{M_2}/S_{M_1} увеличивается по сравнению с соответствующим отношением для образца № 5. Следовательно, увеличение железа приводит к увеличению процентного содержания замещенного $Mg \rightarrow Fe^{2+}$ в положении M_2 (0; 0,28; 0,5).

Из вышесказанного вытекает, что при замещении Mg двухвалентным железом Fe^{2+} входит в структуру минералов серии людвигита-вонсенита не статистически, а упорядоченно, т. е. по мере увеличения процентного содержания железа Fe^{2+} поочередно замещает Mg^{2+} в положениях M_3 (0,5; 0; 0), M_1 (0; 0; 0,5) и M_2 (0; 0,28; 0,5). Разные величины химических сдвигов в положениях M_3 ($\delta_3 = 1,01$ мм/сек), M_1 ($\delta_1 = 1,32$ мм/сек) и M_2 ($\delta_2 = 1,31$ мм/сек) показывают, что железо связано с окружением с разной степенью ковалентности. Малая величина химического сдвига в положении M_3 ($\delta_3 = 1,01$ мм/сек) (см. табл.) по сравнению с химическими сдвигами в соответствующих положениях M_1 ($\delta_1 = 1,32$ мм/сек) и M_2 ($\delta_2 =$

= 1,31 мм/сек) объясняется малым значением расстояния катион-кислород для положения M_3 ($r_{M_3} = 2,8 \text{ \AA}$, $r_{M_1} = 2,17 \text{ \AA}$, $r_{M_2} = 2,17 \text{ \AA}$) [5].

Достаточно большие ширины линий ($2\Gamma_{\text{эксп}} \sim 0,45 \text{ мм/сек}$) (см. табл.) как для Fe^{3+} , так и для всех положений двухвалентного железа говорят о статистических распределениях железа в каждом из них. Существование градиентов электрических полей и различие их значений (см. табл.) показывает, что октаэдры, в центре которых расположено двухвалентное железо, искажены на различную величину. Действительно, рентгеноструктурный анализ подтверждает вышесказанное [5].

Таким образом, проведенное исследование показывает, что двухвалентное железо в структуре людвигита-вонсенита замещает изоморфно Mg^{2+} упорядоченно в трех разных положениях и в каждом из них Fe^{2+} распределяется статистически.

Ереванский государственный
университет

Поступила 14.IV.1977

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bancroft, A. G. Maddock, R. G. Burns. Geochim. Cos. Mechan. Acta, 31, 2219 (1967).
2. B. V. Borshagovskii et al. Phys. Stat. Sol. (b), 43, 479 (1971).
3. Y. Takeuchi, T. Watanabe, T. Ito. Acta Cryst., 3, 2 (1950).
4. Y. Takeuchi. Mineral J., 2, № 1 (1956).
5. В. И. Мокеева, С. М. Александров. Геохимия, № 4, 428 (1969).

ՄԱԳՆԵՒՈՒՄԻ ԻԶՈՄՈՐՖ ՓՈԽԱՐԻՆՈՒՄԸ ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ԵՐԿԱԹՈՎ ԼՅՈՒԴՎԻԳԻՏ-ՎՈՆՍԵՆԻՏՈՒՄ

Հ. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. ՊՈՒԼԱՏՈՎ, Ա. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Գամմա-ռեզոնանսային սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով հետազոտվել է Mg^{2+} -ի իզոմորֆ փոխարինումը երկվալենտ երկաթով. Պարզված է, որ երկվալենտ երկաթը լյուզվիդիտ-վոնսենիտի կառուցվածքում իզոմորֆ և կարգավորված կերպով փոխարինում է Mg^{2+} -ին երեք տարբեր դիրքերում և այդ դիրքերից յուրաքանչյուրում Fe^{2+} -ը բաշխվում է վիճակագրորեն:

ON THE ISOMORPHIC REPLACEMENT OF MAGNESIUM BY IRON IN LUDVIGIT-VONSENIT

H. R. MKRTCHYAN, G. A. ARUTYUNYAN, M. PULATOV, A. R. MKRTCHYAN

The isomorphous replacement of Mg^{2+} ions by two-valence iron atoms in ludvigite-vonsenite structure was investigated by means of gamma-resonance spectroscopy. It was established that Mg^{2+} ions were replaced isomorphically and regularly by two-valence iron atoms in three different positions. In each position Fe^{2+} ions are distributed statistically.