

## СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И МЕХАНИЗМЫ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ВЫСОКИХ ВЕЗУВИАНАХ

Русаков В.С., Ковальчук Р.В., \*Боровикова Е.Ю., \*Куражковская В.С.

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

\*Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

*rusakov@moss.phys.msu.ru, факс: (095) 939-14-89, телефон: (095) 939-23-88*

**Ключевые слова:** мессбауэровская спектроскопия, везувиан, изоморфизм, валентность, атомное распределение

С целью определения валентного и структурного состояний атомов железа, а также изучения механизмов изоморфного замещения впервые проведены мессбауэровские исследования коллекции образцов высоких везувианов. Везувиан - один из наиболее распространенных и малоизученных породообразующих минералов сложного состава с общей схематической формулой  $X_{19}Y_{13}Z_{18}T_5O_{68}W_{10}$ , где X - Ca и другие крупные катионы, заполняющие позиции с координационным числом, равным 8; Y - катионы, заполняющие октаэдры и пятивершинники: Al, Mg, Fe, Ti и т.д.; Z - Si в тетраэдрах; T - B, □; W - OH, O или F. Высокий везувиан принадлежит пространственной группе P4/nnc [1].

Эксперимент проводился на мессбауэровском спектрометре MC1101Э в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений с пилообразной формой временной зависимости доплеровской скорости при комнатной температуре. В исследованиях использовался источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Для модельной расшифровки спектров была использована программа SPECTR, входящая в состав программного комплекса MStools [2].

В результате обработки и анализа экспериментальных мессбауэровских спектров высоких везувианов было установлено, что в общем случае они состоят из пяти квадрупольных дублетов с различной относительной интенсивностью. На рис.1. приведены типичные мессбауэровские спектры, полученные для исследованных образцов с существенно различным относительным содержанием трехвалентных ионов железа.

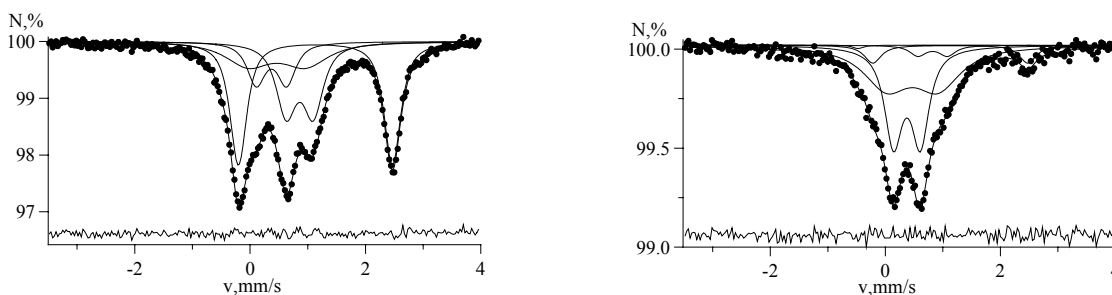


Рис.1.

Характерные значения параметров каждого из пяти квадрупольных дублетов, полученные при расшифровке спектров всех исследованных образцов, приведены в табл.1.

Таблица 1

Характерные значения параметров парциальных мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  для различных кристаллографических позиций в структуре высокого везувиана.

N	$\delta^*$ , мм/с	$\varepsilon^*$ , мм/с	$\Gamma^*$ , мм/с	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Координационная позиция
1	1.23±1.29	1.71±1.76	0.23±0.29	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Y}_{10\text{A}}(1\text{A}), \text{O}_5$
2	1.12±1.15	1.32±1.37	0.34±0.39	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Y}_{10\text{A}}(1\text{B})+\text{Y}_{10\text{B}}(1\text{A}), \text{O}_5$
3	0.81±0.88	0.22±0.26	0.33±0.49	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Y}(3), \text{O}_6$
4	0.43±0.48	0.46±0.53	0.92±1.01	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Y}_{10\text{A}}(1\text{B})+\text{Y}_{10\text{B}}(1\text{A})+\text{Y}_{10\text{B}}(1\text{B}), \text{O}_5$
5	0.35±0.41	0.23±0.31	0.26±0.45	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Y}(3), \text{O}_6$

\* $\delta$ ,  $\varepsilon$  и  $\Gamma$  - сдвиг, квадрупольное смещение и ширина компонент парциального спектра.

Интервалы характерных значений сдвигов  $\delta$  парциальных спектров и средние расстояния  $R_{Fe-O}$  для различных позиций атомов Fe в структуре высокого везувиана представлены на рис.2. На этом же рисунке с помощью метода наименьших квадратов проведены штриховые линии по экспериментальным данным, приведенным в работе [3] для кристаллографически неэквивалентных позиций ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в различных минеральных системах. Сравнительный анализ представленных на рис.2 данных позволил нам предложить внутренне непротиворечивую, физически обоснованную модель распределения ионов железа по кристаллографически неэквивалентным позициям высоких везувианов (см. табл.1).

Из трех квадрупольных дублетов, отвечающих ионам  $Fe^{2+}$ , два имеют параметры сверхтонкой структуры, характерные для пятивершинника. Согласно данным рентгеноструктурных исследований [4] в структуре высокого везувиана различают четыре кристаллографически неэквивалентные пятикоординированные позиции со средними расстояниями: 2.02Å, 2.06Å, 2.08Å и 2.12Å. Мессбауэровские исследования позволили количественно определить распределение ионов железа по этим расщепленным позициям, чего нельзя было сделать методами РСА. Третий дублет соответствует парциальному спектру ионов  $Fe^{2+}$ , расположенных в октаэдрической позиции. Два последних квадрупольных дублета идентифицируются нами как парциальные спектры трехвалентных ионов железа, расположенных в пяти- и шестикоординированных позициях.

В результате определения относительного содержания двух- и трехвалентных ионов железа и анализа химического состава исследованной коллекции образцов были обнаружены корреляции между суммами соответствующих ионов (рис.3),

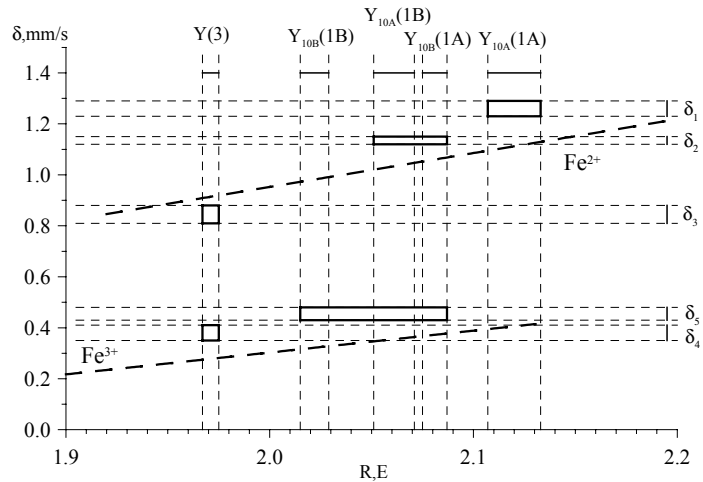


Рис.2.

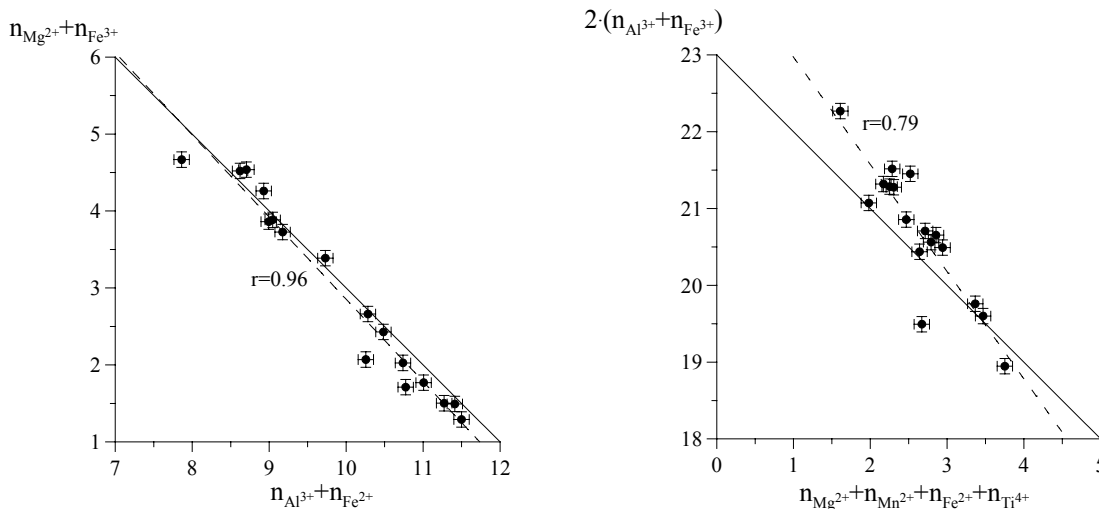
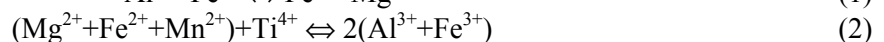
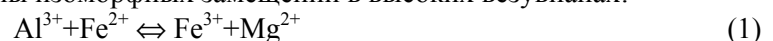


Рис.3.

что позволило рассмотреть две схемы изоморфных замещений в высоких везувианах:



Поскольку в каждой из этих схем в отдельности не достигается полного баланса валентности - нет четкой линейной корреляции между содержанием соответствующих изовалентных ионов, то можно заключить, что обе схемы реализуются одновременно и дополняют друг друга. Значения коэффициентов линейной корреляции показывают, что первая схема изоморфного замещения является основной, а вторая имеет подчиненное по отношению к ней значение.

## Литература

1. *Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S.* Excess Y-group cations in the crystal structure of vesuvianite. // *Can. Mineral.* 1994. V.32. P.497–504.
2. *Русаков В.С.* Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. - Алматы, ИЯФ НЯЦ РК, 2000. - 431с. ISBN 9965-9111-2-6.
3. *Menil F.* Systematic Trends of the  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer isomer shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  polyhedra. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1985. V.46. №7. P.763-789.
4. *Groat L.A., Hawthorne F.C., Rossman G.R., Ercit T.S.* The infrared spectroscopy of vesuvianite in the OH region. // *Can. Mineral.* 1995. V.33. №3. P.609–626.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dggms/1-2003/informbul-1/mineral-21.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/1-2003/informbul-1/mineral-21.pdf)*

*Опубликовано 15 июля 2003 г.*

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна