

УДК 550.42+550.89+551.21+552.3+552.112+553.212+546.212+549.691

ИССЛЕДОВАНИЕ МАРТИТИЗАЦИИ МАГНЕТИТА МЕТОДАМИ ЯГР И ИК СПЕКТРОСКОПИИ

В.Д.Игнатъев, В.С.Русakov*, В.С.Куражковская, В.С.Урусов****

Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия

* Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Физический факультет,

** Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Геологический факультет,

Вестник ОГТТГН РАН № 2(12)2000, т. 2

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/2-2000/empg_99/mineral_3.htm#begin

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГТТГН РАН

Проведено изучение мартитизированного магнетита из четвертичных отложений и неизмененного магнетита из метаморфических сланцев Приполярного Урала. В результате анализа полученных при комнатной температуре порошковых рентгенограмм, ЯГР- и ИК-спектров установлено, что метаморфогенный магнетит обладает малодефектной структурой. Параметр элементарной ячейки $a = 0.839$ нм. В спектре ЯГР отношение интенсивностей зеэмановских секстетов, относящихся к октаэдрической (В) и тетраэдрической (А) подрешеткам, составляет $k = S_B/S_A = 1.896$ (см. рисунок), что соответствует количеству октаэдрических вакансий менее 0.01 на стандартную формулу минерала. В спектрах поглощения инфракрасного излучения наблюдаются интенсивные полосы на частотах 560 и 360 см^{-1} , а также слабые полосы $3250-3300 \text{ см}^{-1}$ и 460 см^{-1} .

Мессбауэровские спектры выветрелого магнетита отличаются большей шириной линий (Г), уменьшением величины k и появлением парциального спектра гематита. Спектр мартита представляет собой секстет гематита, осложненный двумя секстетами магнетита. Реликтовый магнетит в зернах мартита разупорядочен. Причем нарушения в В-подрешетке существенно сильнее по сравнению с А-подрешеткой, что следует из различий в величинах полуширин соответствующих линий и чрезвычайно низкого значения $k = 0.68$ (см. рисунок). Это свидетельствует о большом дефиците ионов двухвалентного железа в минерале [1]. Дополнительный вклад в уменьшение величины k может вносить замедление электронного обмена $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$. Сравнивая соотношения интегральных и пиковых интенсивностей линий от двух магнитных подрешеток, можно сделать вывод о том, что измеренные значения k и Г не связаны с присутствием Mg, Mn или других примесей в магнетите, в отличие от магнетита из скарновых месторождений [2].

В ИК-спектрах выветрелых разновидностей магнетита сначала усиливается полоса поглощения 460 см^{-1} , а затем полосы сдвигаются соответственно к частотам 540 , $465-470$ и 340 см^{-1} , характерным для гематита. В области валентных О-Н колебаний также наблюдается сдвиг полосы поглощения к значению 3380 см^{-1} , что указывает на формирование устойчивых ОН-групп в структуре измененного минерала и, следовательно, на участие ионов водорода в исследуемом превращении. На дифрактограммах переход магнетита в мартит отображается уширением и снижением пиковой интенсивности рефлексов исходного минерала и появлением размытых рефлексов гематита. Дифрактограммы мартита представлены пиками гематита, соотношение высот и полуширин которых свидетельствует о малом размере кристаллитов (≈ 100 нм). Следует отметить зависимость уширения дифракционных линий от угла рассеяния: полуширина рефлексов в области малых углов 2θ ($d = 0.366, 0.269, 0.251$ нм) в 1.5-2 раза меньше по сравнению с остальными рефлексами. Известно, что увеличение ширины дифракционных максимумов с возрастанием вектора обратной решетки служит индикатором наличия кластеров под- или сверхрешетки. [3].

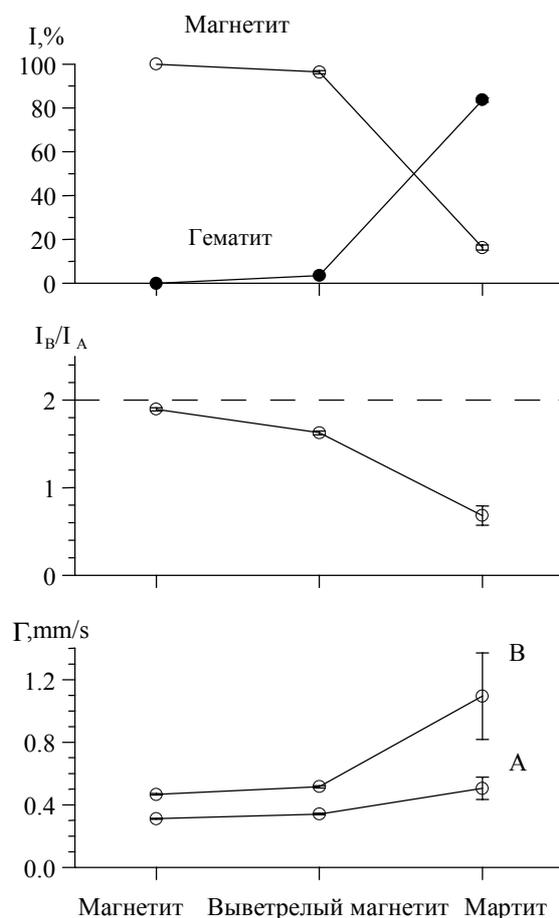


Рис. 1. Изменение относительных интенсивностей I парциальных спектров магнетита и гематита, отношения интенсивностей I_A/I_B и ширины Γ линий резонансного поглощения для А и В подрешеток измененного магнетита.

На основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что селективное извлечение ионов Fe^{2+} из кристаллической структуры магнетита не сопровождается формированием относительно устойчивой разупорядоченной фазы, а приводит к перекристаллизации его в гематит. Возможно, удаление части железа происходит путем электрически скомпенсированного неэквивалентного протонного обмена $H^+ \rightarrow Fe^{2+}$ согласно следующему уравнению: $2Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4 + H_2O = Fe^{3+}_2[Fe^{3+}_3]O_7OH + Fe^{2+} + e^- + OH^-$, причем структура промежуточной фазы оказывается менее энергетически выгодной по сравнению со структурой гематита. Альтернативной возможностью является электрически нескомпенсированный протонный обмен, при котором вытеснение ионов Fe^{2+} не сопровождается стабилизирующим структуру окислением одноименных ионов.

Литература

1. Volenik K., Seberini M., Neid J. Mossbauer and X-ray study of the nonstoichiometry in magnetite // Czech. J. Phys. 175. V. 25b. №9. P. 1063.
2. Мазуров М.П., Варнек В.А., Титов А.Г., Гужавина Т.А. Мессбауэровская спектроскопия магнетитов скарновых месторождений // Геол. и геоф. 1987. № 5. С. 82-88.
3. Frey F. Diffuse scattering from disordered crystals (minerals) // Eur. J. Mineral. 1997. V. 9. P. 693-704.