

Т.В. ТКАЧЕВА, Е.Г. УМНОВА

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ ГЕТИТОВ И ГЕМАТИТОВ

Несмотря на широкую распространенность окислов и гидроокислов железа в природе и пристальный интерес исследователей к этим минералам и их свойствам, многие вопросы, связанные с кристаллической и магнитной структурами гематита и гетита, наличием в них изоморфных замещений и дисперсностью частиц, остаются неясными.

Поэтому, основываясь на возможностях такого современного метода изучения особенностей строения кристаллической структуры минералов, как метод мессбауэровской спектроскопии, и используя эти данные в совокупности с данными рентгенодифракционного анализа, авторы предприняли попытку изучить влияние степени изоморфных замещений ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} в кристаллических структурах гетита и гематита на вид и параметры их дифрактограмм и мессбауэровских спектров.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ ГЕТИТОВ

Известно, что изоморфные замещения изменяют параметры элементарных ячеек гетита и гематита [1, 2]. Однако приводимые в этих и других подобных работах данные, довольно противоречивы. Вероятно, это связано с тем, что алюмосодержащие гематит и гетит, существующие в природе, тонкодисперсны, а это сказывается на полуширине дифракционных рефлексов и определяет неоднозначную интерпретацию получаемых результатов.

Для определения влияния степени изоморфного замещения на вид и параметры дифракционных картин были исследованы синтетические гетиты с различной степенью изоморфного замещения алюминием $x = 0,3; 8,0; 18,0; 21,0; 24,0$.

Мессбауэровский спектр синтетического гетита, не содержащего изоморфной примеси Al^{3+} , представлен шестипиковым спектром, значение эффективного магнитного поля на ядрах железа для этого образца составляет 375 ± 6 кЭ, что находится в согласии с данными, приводимыми в литературе и изменяющимися в широких пределах: от 342 до 389–400 кЭ [3, 4, 5]. Причина подобного разброса в величинах $H_{эфф}$ точно не установлена. Одни авторы считают, что подобные изменения происходят в результате присутствия воды сверх моногидратной формулы [6, 7], другие — в результате отклонения состава гетита от стехиометрического и вхождения в структуру минерала различных примесей [8].

Порошковые рентгенограммы этого образца синтетического гетита дают четкие рефлексы, отвечающие d_{hkl} типичными для гетита.

Мессбауэровские спектры синтетических алюмосодержащих гетитов даны на рис. 1, а. Как видно из рис. 1, а, спектр алюмогетита при $x = 0,3$ мол.% представляет собой одну шестерку резонансных линий, соответствующих одному положению ионов Fe^{3+} с несколько асимметричными внутренними склонами крайних пиков. Значение $H_{эфф}$ для этого образца равно 381 ± 6 кЭ. При увеличении x до 8 мол.% происходит резкое уширение линий спектра и уменьшение величины $H_{эфф}$ до 242 кЭ. Возникает также аномальное соотношение интенсивностей компонент спектра: вторая и пятая линии становятся значительно интенсивнее первой и шестой.

При дальнейшем увеличении степени изоморфного замещения до 18 мол.% происходит "схлопывание" шестипикового спектра в парамагнитный дублет. Мессбауэровский спектр в виде дублета имеют и алюмосодержащие гетиты со степенью изоморфного замещения 21 и 24 мол.%. Подобный вид мессбауэровских спектров отмечался ранее [9].

Для этих же образцов гетитов был проведен рентгенодифракционный анализ. Все образцы дают дифрактограммы, характерные для гетита. Однако по мере увеличения степени изоморфного замещения Fe—Al в ряду гетит — диаспор уменьшается размер элементарной ячейки минерала, что приводит к уменьшению значений межплоскостных расстояний d , в том числе реперных d_{110} и d_{111} . При увеличении x отмечается значительное уширение дифракционных рефлексов, что объясня-

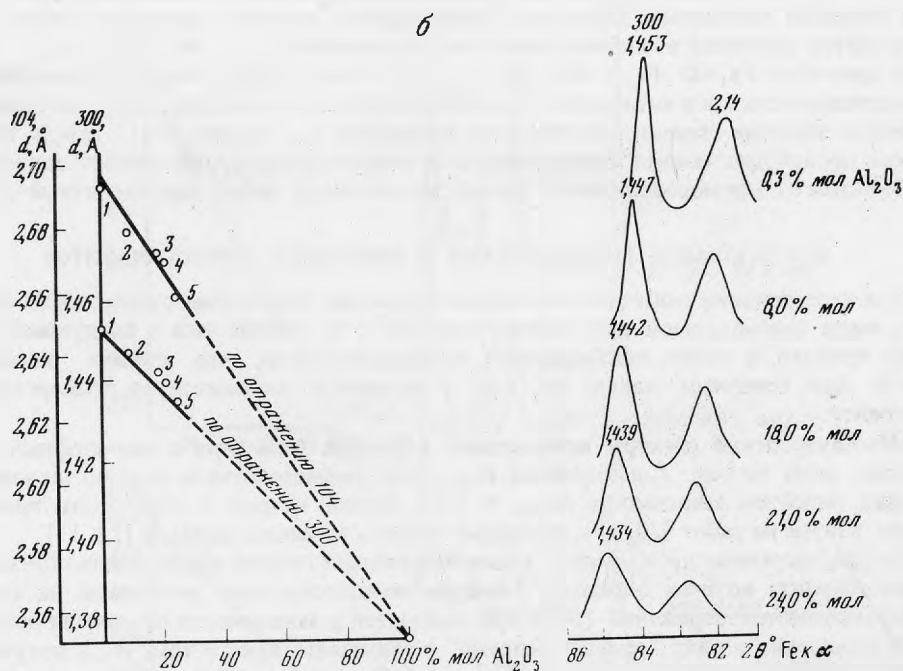
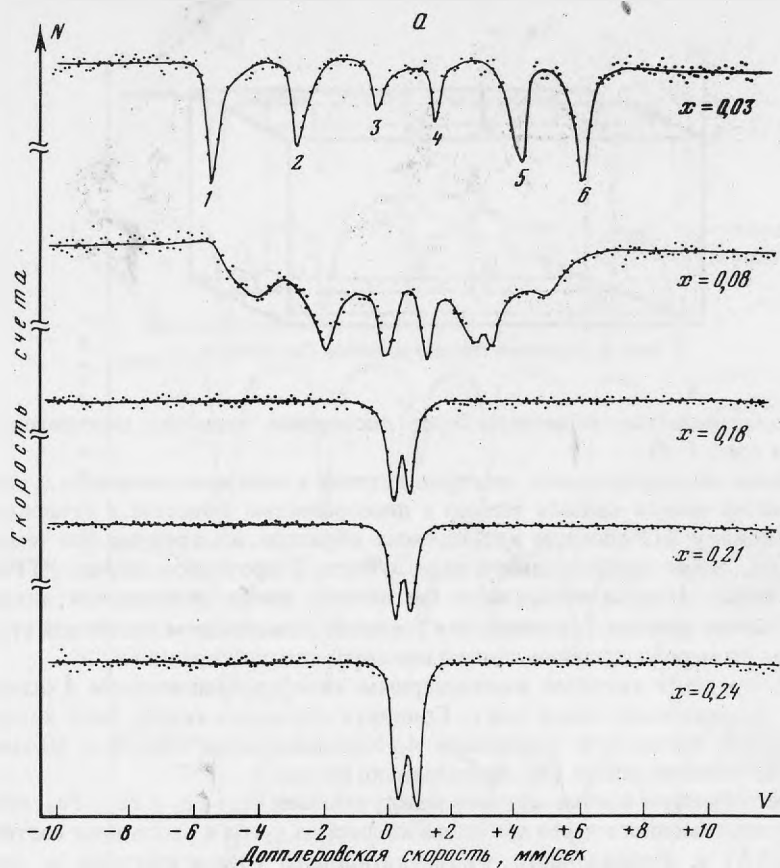


Рис. 1. Мессбауэровские спектры синтетических алюмосодержащих гетитов с различной степенью изоморфного замещения (а) и дифрактограммы синтетических алюмосодержащих гетитов (б).

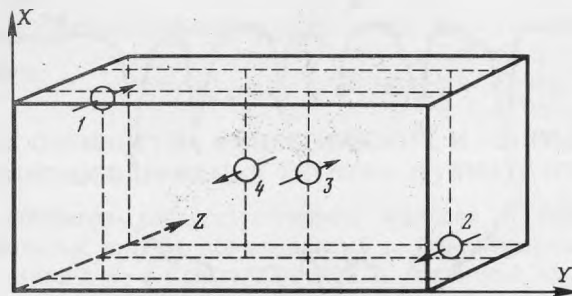


Рис. 2. Спиновая структура гетита (по Hedley).

ется нами дисперсностью вещества: более дисперсное вещество оказывается более замещенным (рис. 1, б).

Что касается мёсбауэровских спектров гетитов с высоким значением x , то их дублетный характер нельзя связать только с дисперсностью вещества и суперпарамагнетизмом, поскольку ЯГР-спектры исследуемых образцов, измеренные при температуре жидкого азота, также представлены в виде дублета. В противном случае, ЯГР-спектры алюмосодержащих гетитов обнаружили бы наличие шести резонансных пиков [10]. В большей степени явление "схлопывания" связано с изменением магнитной структуры алюмогетитов по мере увеличения степени изоморфного замещения Fe—Al.

Известно, что гетит является коллинеарным антиферромагнетиком с осью ферромагнетизма, направленной вдоль оси c . Спиновая структура гетита была хорошо изучена с помощью нейтронной дифракции [4]. Упорядочивание спинов в элементарной ячейки гетита, согласно работе [8], представлено на рис. 2.

Существует обменное взаимодействие между атомами Fe_1-Fe_2 и Fe_3-Fe_4 , состоящее из слабого суперобменного через два атома кислорода (угол и расстояние соответственно 104° и $4,19 \text{ \AA}$) и направленного катион-катионного взаимодействия за счет перекрывания t_{2g} -орбиталей, направленных как бы антипараллельно. Наиболее сильное суперобменное взаимодействие осуществляется между ионами, находящимися в параллельных плоскостях, по цепочке Fe_1-O-Fe_4 и Fe_2-O-Fe_3 с углом 124° и расстоянием $Fe-O-Fe$ равным $3,88 \text{ \AA}$. В том случае, когда диамагнитные атомы Al^{3+} , обладая нулевым магнитным моментом, беспорядочно, случайно замещают атомы Fe^{3+} , нарушается обменное взаимодействие как по цепочкам Fe_1-Fe_2 и $Fe_3-Fe_4 \dots$, так и по цепочкам Fe_1-O-Fe_4 и Fe_2-O-Fe_3 , что, в свою очередь, нарушает совершенную компенсацию спинов в антиферромагнитной подрешетке. Очевидно, что существует критическое значение степени изоморфного замещения $x_{кр}$ равное $10-12 \text{ мол.}\%$, при котором происходит полная разбалансировка спинов антиферромагнитных подрешеток и ЯГР-спектр алюмосодержащего гетита представляет собой парамагнитный дублет.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ АЛЮМОГЕМАТИТОВ

При исследовании синтетических алюмогематитов, полученных путем отжига описанных выше алюмогетитов при температуре 700°C в течение часа в воздушной среде, было принято, а потом подтвердилось экспериментально, что степень замещения Fe—Al для гематитов такая же, как у исходных алюмогетитов, подвергнувшихся отжигу.

Мёсбауэровские спектры исследуемых образцов гематитов с изоморфным замещением даны на рис. 3, а. Значения $H_{зфф}$ для алюмогематитов хорошо ложатся на график линейной зависимости $H_{зфф} = f(x)$, данной на рис. 4 (крестиком помечены точки, взятые из работ [10, 11], остальные точки — по нашим данным [12, 13]).

Дифрактограммы прокаленных алюмосодержащих гетитов подтвердили образование алюмогематита во всех образцах. Значения межплоскостных расстояний на примере дифракционных отражений 104 и 300, находятся в зависимости от степени изоморфного замещения в ряду "гематит—корунд" и свидетельствуют о том, что в полученных алюмогематитах величина x , в пределах ошибки измерений, соответствует степени изоморфного замещения в исходных образцах алюмосодержащих гетитов (рис. 3, б).

При изучении природных алюмогематитов мы сопоставили степень изоморфного замещения x , изменяющуюся от 0 до $15,5 \text{ мол.}\%$ и определенную по значению $H_{зфф}$.

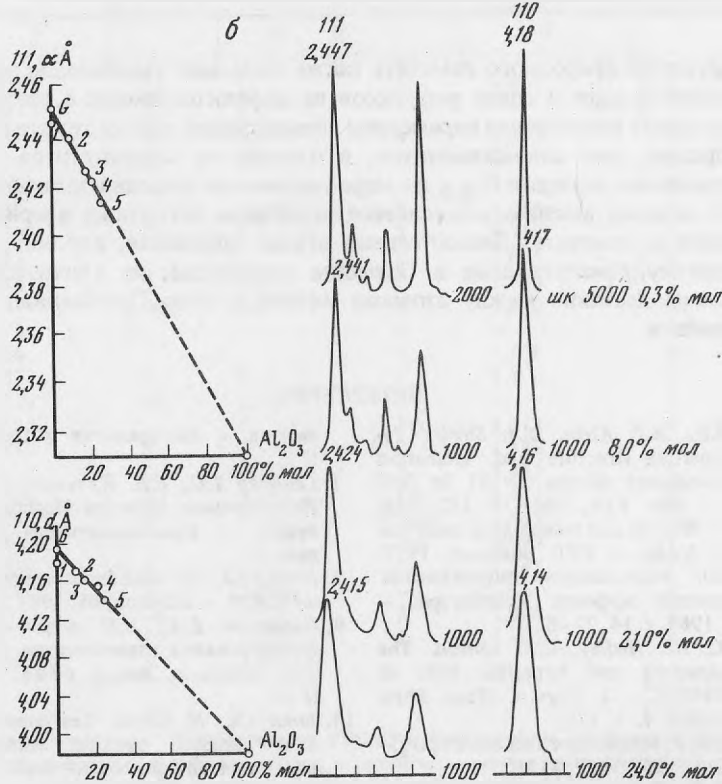
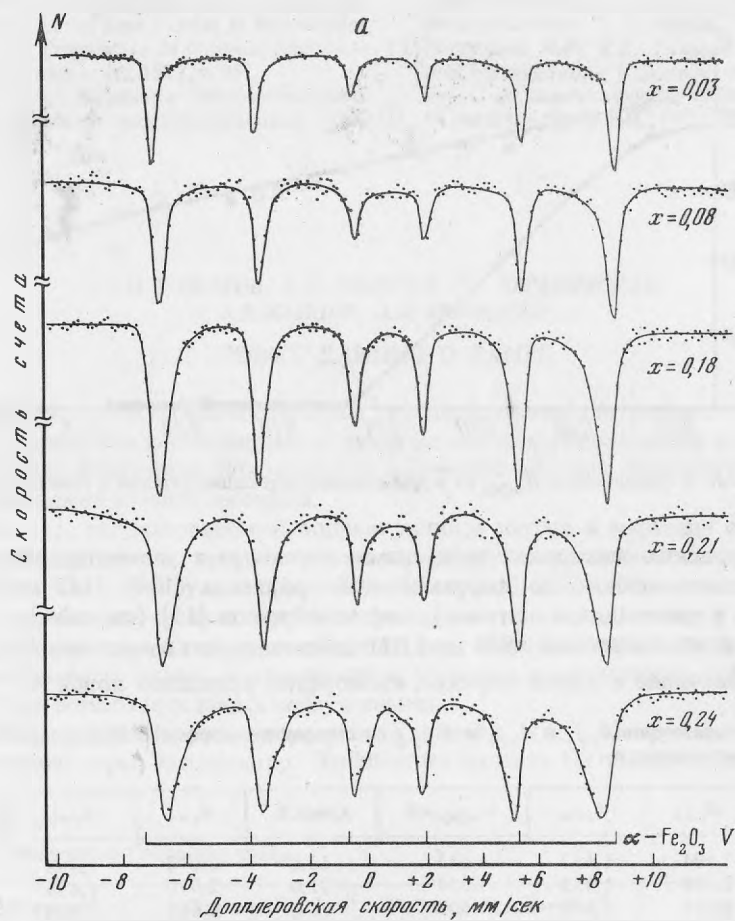


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры алюмосодержащих гематитов, полученных при отжиге синтетических алюмосодержащих гетитов (а) и дифрактограммы алюмосодержащих гематитов (б)

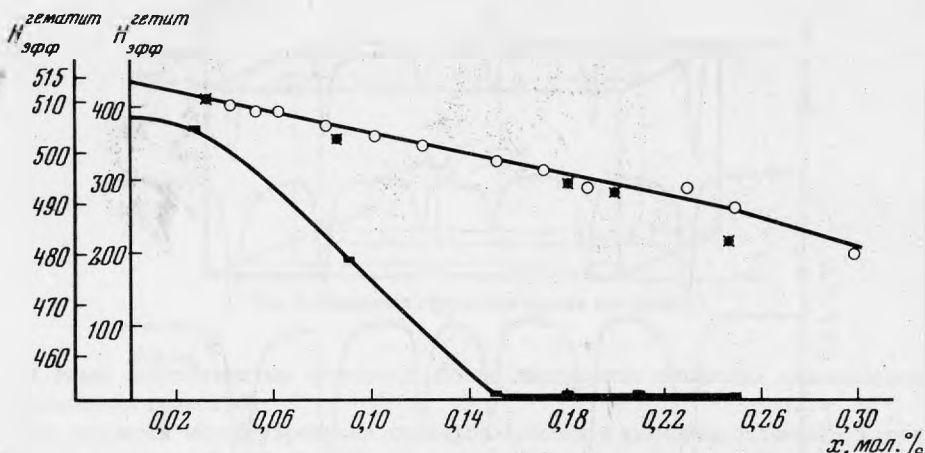


Рис. 4. Зависимость $H_{эфф}$ от x для алюмосодержащих гетитов и гематитов

их мёссбауэровских спектров, с величинами параметра a элементарной ячейки алюмогематита, вычисленного по дифракционным рефлекса (104), (113 и 116), (300) (hkl указаны в тригональной сингонии), этих же образцов [13] (см. табл.).

Значение a изменялось от 5,034 до 5,021 соответственно изменению $H_{эфф}$ и, следовательно, значению x . Таким образом, изоморфное вхождение ионов Al^{3+} в кристал-

Изменение параметров d_{104} и d_{300} и $H_{эфф}$ от степени изоморфного замещения x для синтетических алюмогематитов

$x, \text{мол.}\%$	d_{104}	d_{300}	$H_{эфф}, \text{кЭ}$	$x, \text{мол.}\%$	d_{104}	d_{300}	$H_{эфф}, \text{кЭ}$
0	2,694	1,453	515	18,0	2,672	1,442	493
0,3	2,694	1,453	514	21,0	2,670	1,439	491
8,0	2,679	1,447	503	24,0	2,658	1,434	482

лическую структуру природного гематита также вызывает уменьшение эффективного магнитного поля на ядре и сдвиг рефлексов на дифрактограммах в сторону больших углов, т. е. вызывает уменьшение параметров элементарной ячейки гематита.

Таким образом, для алюмогематитов, в отличие от алюмогетитов, характерно линейное уменьшение значения $H_{эфф}$ по мере увеличения степени изоморфного замещения x , что, по нашему мнению, объясняется различием магнитных и кристаллических структур гетита и гематита. Диамагнитные атомы алюминия, входящие в кристаллическую решетку гематита даже в большом количестве, не уничтожают сильного обменного взаимодействия между атомами железа, а лишь "разбавляют" магнитную структуру гематита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wiekman H.H., M.P. Klein, D.A. Shirlev. Parametric hyperfine structure and relaxation effect in Mossbauer spectra Fe 57 in ferri chrome - A. Phys. Rev., 1966, v. 152, 345.
2. Bardossy G. Mineral and technological evaluation of bauxites. VAMI - FKI: Budapest, 1975.
3. Kulgavezuk D. Исследование гидроокислов железа методом эффекта Мёссбауэра. - Nucleonika, 1969, v. 14, 27-8.
4. Foruth J.B., I.J. Hedley, C.E. Jonson. The magnetik structure and hyperfine field of goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$. - J. Phys. C (Proc. Phys. Soc), ser. 2, 1968, v. 1, 179.
5. Van der Woude F. Mossbauer effect in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. - Phys. Stat. Sol., 1966, v. 17, 417.
6. Гончаров Г.Н., Ю.М. Останевич, С.Б. Томилов. Эффект Мёссбауэра в гидроокислах железа. - Минералогия и геохимия, 1967, № 2.
7. Гендлер Т.С., Р.Н. Кузьмин, Т.К. Уразаева. Исследование эффекта Мёссбауэра в гидрогетите. - Кристаллография, 1976, т. 21, вып. 4.
8. Hedley I.J. The weak ferromagnetism of Goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$. - Z. Geophysik, 1971, v. 37.
9. Броневой В.А., Л.Н. Фурмакова. Условия формирования алюмогетитов в бокситах. - Зап. Всесоюз. минер. об-ва., 1975, 4. 104, № 14.
10. Janot Ch., H. Gibert. Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles etudiees par effect Mёssbauer. - Bull. Soc. fr. min. crist., 1970, v. 93.
11. Biais R., A. Bonnemaure, X. de Gramont,

- M. Michel, H. Gibert, Ch. Yanot*, Etude des substitution Al:Fe dans oxydes et hydroxydes de synthese. Preparation de diaspre ferefere. — Bull. Soc. fr. min. crist., 1972, v. 95.
12. *Ткачева Т.В.* Методика количественного фазового анализа железосодержащих ком-
понентов бокситов методом Мессбауэровской спектроскопии. — Тр. ВИМС, 1977, вып. 4.
13. *Пастухова М.В., Т.В. Ткачева, Е.Г. Умнова, В.И. Михайликова.* К вопросу об изоморфизме Fe-Al и количественной оценке гематита в бокситах. — Тр. ВИМС, 1978, вып. 5.

УДК549.6

*А.П. ХОМЯКОВ, Е.М. ЕСТЬКОВА, Г.Е. ЧЕРЕПИВСКАЯ,
В.В. КАПЦОВ, А.Д. ТИМЧЕНКО*

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАИТЕ

В настоящей заметке рассматриваются результаты изучения первых находок раита в Хибинах, дополнительные данные о раите из места первоначальной находки в пегматитовой жиле Юбилейной Ловозерского щелочного массива, приводятся два новых полных химических анализа минерала.

Согласно [1], рассматриваемый водный силикат натрия и марганца с изоморфной примесью железа, титана, кальция и некоторых других элементов, помимо Ловозерского массива был обнаружен также Л.В. Козыревой и Ю.П. Меньшиковым в Хибинах, где он отмечен на стенках пустот нефелиновых сиенитов вместе с альбитом, содалитом, пектолитом и натролитом. Позднее раит был установлен также в щелочном комплексе Сентилер, Канада, в ассоциации с эгирином и натролитом [2]. Однако эти новые находки минерала остались неизученными.

В 1977 г. раит был встречен авторами этой заметки (А.П. Хомяковым и А.Д. Тимченко) в районе горы Эвслогчорр Хибинского массива. Он обнаружен в керне струк-

Т а б л и ц а 1
Расчет рентенограммы порошка раита

Хибиньы, Эвслогчорр ¹		Ловозеро ²		Хибиньы, Эвслогчорр ¹		Ловозеро ²		
l	d	l	d	l	d	l	d	
100	11,6	10	11,4	2ш	1,987	}	2	1,990
6	8,9	1р	8,9				1	1,968
3	7,5	1р	7,4	4	1,893	3	1,895	
10	5,72	}	3р	—	—	1	1,874	
10	5,51			3	1,812	5	1,813	
8	4,79	}	1р	8	1,766	4	1,764	
12	4,50			8	1,718	4	1,719	
22	4,43			2	1,685	}	2	1,680
7	4,16	4	4,2	3	1,673			
33	3,81	}	6ш	4	1,640	6	1,640	
25	3,73			—	—	—	—	0,5
6	3,66			4	1,596	0,5	(1,591)	
2	3,37	0,5	3,37	4	1,576	6	1,575	
45	2,939	10	2,939	—	—	1	1,536	
6	2,888	—	—	2ш	1,512	6	1,514	
8	2,817	3	2,819	2	1,488	2	1,484	
—	—	0,5	2,715	3	1,463	1	1,469	
32	2,649	10	2,650	4ш	1,442	6	1,442	
12	2,497	6	2,482	2ш	1,409	4ш.р.	1,409	
5	2,462	—	—	2ш	1,379	4	1,373	
4	2,359	5	2,351	2	1,348	5	1,341	
8	2,207	5	2,206	—	—	2	1,317	
3	2,122	3р	2,133	3	1,305	2	1,302	
—	—	1	2,073	2	1,281	5	1,280	
5	2,025	5	2,027					

Еще 27 линий до
1,004

У с л о в и я с ъ е м к и. ¹ Дифрактометр УРС-50И, Fe-излучение, Мп-фильтр, аналитик В.В.Капцов. ² Диаметр камеры 66 мм, Fe-излучение, в скобках — линии, вызванные β-излучением, р — расплывчатые, ш — широкие линии, опущены некоторые слабые линии [1].