

Структурное состояние ионов железа в стеклах гранитоидного состава, синтезированных при различных T - fO_2 условиях

М. В. Воловецкий¹, О. А. Луканин¹, В. С. Русаков²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

²Московский государственный университет им М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва

mih_volov@mail.ru; lukanin@geokhi.ru

Мессбауэровское изучение экспериментальных стекол гранитного и пантеллеритового состава, полученных закалкой расплавов, выдержанных при различных T - fO_2 условиях (1200–1420°C, 10^{-12} – $10^{-0.7}$ бар), показало, что ионы Fe^{2+} распределены, главным образом, по октаэдрическим (и/или пятикоординированным) позициям вне зависимости от Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве (стекле) и выполняют роль катионов-модификаторов. Координация ионов Fe^{3+} зависит от степени окисления атомов железа. С увеличением $Fe^{3+}/Fe^{2+} \geq 1$ доминирующая октаэдрическая координация Fe^{3+} сменяется на тетраэдрическую. Таким образом, будучи в восстановительных условиях катионом модификатором ион трехвалентного железа в окислительных условиях становится в основном катионом сеткообразователем. Структурная роль двухвалентных ионов железа как катионов модификаторов с изменением степени окисления железа кардинально не меняется. Смена координации Fe^{3+} в алюмосиликатных расплавах различного состава происходит при близких значениях $Fe^{3+}/\Sigma Fe \geq 0.5$.

Ключевые слова: ионы железа, структурное состояние, кислые алюмосиликатные расплавы, стекла, мессбауэровская спектроскопия

Ссылка: Воловецкий, М. В., О. А. Луканин, В. С. Русаков (2012). Структурное состояние ионов железа в стеклах гранитоидного состава, синтезированных при различных T - fO_2 условиях, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG

Методом мессбауэровской спектроскопии проведено изучение структурного состояния ионов железа в стеклах, полученных закалкой природных кислых алюмосиликатных расплавов гранитного (I2) и пантеллеритового (P9) составов, выдержанных в высокотемпературной печи при различных T - fO_2 условиях (1100–1420°C, 10^{-12} – $10^{0.68}$ бар) и общем давлении 1 атм [Воловецкий и др., 2012]. Обработка и анализ спектров стекол проводились путем восстановления двух независимых распределений $p(\epsilon)$ квадрупольных смещений ϵ , соответствующих ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} , поскольку именно этот параметр сверхтонкого взаимодействия наиболее чувствителен к изменению геометрии окружения. Для функции распределения сверхтонких параметров Fe^{2+} была учтена линейная корреляция параметров – квадрупольного смещения (ϵ) и сдвига мессбауэровской линии (δ) [Русаков, 1999; 2000]. Кристаллохимическая идентификация парциальных мессбауэровских спектров проводилась путем сравнения полученных сдвигов мессбауэровских линий δ для ядер ^{57}Fe в исследованных образцах с данными обобщающими результаты мессбауэровского и рентгеновского изучения большой совокупности кристаллических фаз различных минеральных систем [Menil, 1985; McCammon, 1995]. Скорость установления структурного равновесия в расплаве достигается значительно быстрее, чем равновесие расплав–газ (атмосфера печи). Это дает основание использовать некоторые стекла, полученные в опытах, в которых равновесие расплав–газ полностью не достигалось, для рассмотрения влияния степени окисленности железа на его структурное состояние в расплавах.

Значения сверхтонких параметров квадрупольных смещений (ϵ) и сдвигов (δ) мессбауэровских спектров синтезированных закалочных стекол, на основании которых можно судить о структурном положении ионов железа, показаны на рис. 1. На этом же рисунке обозначены области значений сдвигов мессбауэровской линии, характерные для различного

ближайшего кислородного окружения разновалентных форм железа в кристаллических материалах (октаэдрического, пятерного, тетраэдрического). Следует отметить, что из-за совмещения области значений пятерного окружения с октаэдрической и частично тетраэдрической областями, выделить отдельно интервал δ , соответствующий пятерной координации не представляется возможным.

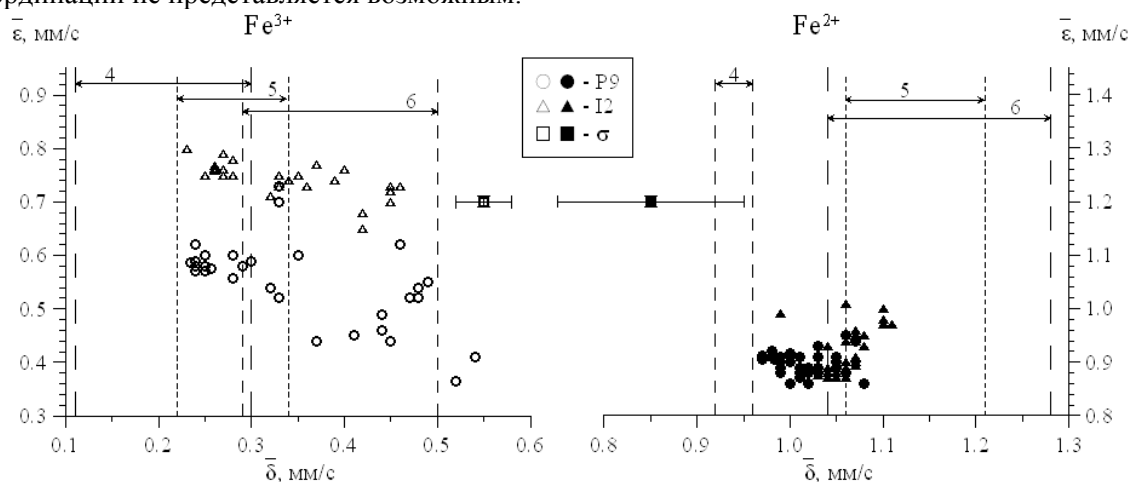


Рис.1. Сверхтонкие параметры парциальных спектров ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в координатах δ - ϵ . На графике указаны максимальные стандартные отклонения параметров Fe^{3+} и Fe^{2+} (σ)

Параметры ϵ и δ ионов Fe^{2+} в обеих сериях закалочных стекол I2 и P9 варьируют в узком интервале значений (рис. 1), не обнаруживая заметных изменений в зависимости от $f\text{O}_2$ и T . Величина сдвига соответствует, главным образом, шестерной и пятерной координации Fe^{2+} . Для параметров иона Fe^{3+} наблюдаются значительно большие вариации. Величины квадрупольных смещений для ионов Fe^{3+} в стеклах серии I2 в целом приблизительно на 0.2 мм/с выше, чем в стеклах серии P9, что может быть вызвано большей неоднородностью локального окружения Fe^{3+} в гранитных стеклах (рис.2).

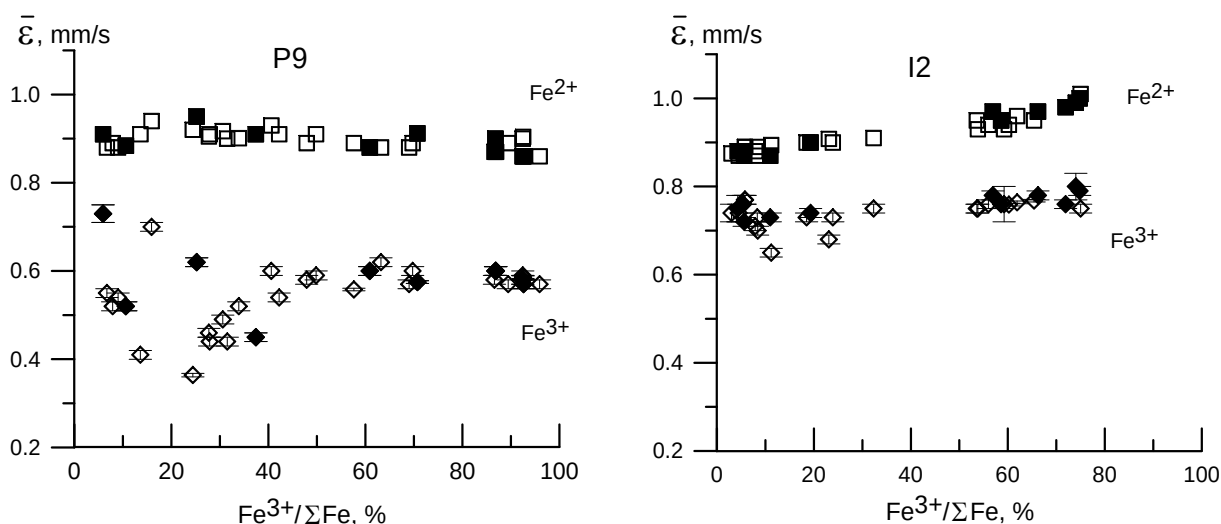


Рис. 2. Зависимость квадрупольного смещения мессбауэровской линии для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} от степени окисления железа в гранитных(I2) и пантеллеритовых (P9) стеклах. Залитые значки – образцы наиболее близкие к равновесию с атмосферой печи при температуре опыта.

Широкий диапазон вариаций величины сдвига для ионов Fe^{3+} в обеих сериях стекол, очевидно, связан с изменением его структурного положения в расплавах при различных окислительно-восстановительных условиях. На рис. 3 представлена зависимость сдвига мессбауэровской линии δ от степени окисленности железа, т.е. относительного содержания Fe^{3+} от общего содержания железа в стекле. На этом же рисунке показаны области значений сдвигов, характерные для октаэдрического и тетраэдрического кислородного окружения

разновалентных форм железа в кристаллических фазах. Сдвиги для Fe^{3+} , определяемые в стеклах обеих серий, с ростом степени окисления железа постепенно уменьшаются и, когда доля Fe^{3+} становится больше 45–50 %, постепенно переходят из области, характерной для октаэдрического кислородного окружения, в область значений, соответствующих тетраэдрическому окружению. Таким образом, с увеличением доли трехвалентных ионов железа происходит изменение их координации от октаэдрической к тетраэдрической. Степень окисленности железа не оказывает заметного влияния на значения сдвигов для ионов Fe^{2+} в стеклах обеих серий, которые располагаются в узкой полосе, вблизи нижней границы интервалов, характерных для октаэдрического и пятерного окружения (рис. 2). Можно отметить, что для серии P9 значения сдвигов несколько меньше (примерно на 0.05 мм/с), чем для I2, что может свидетельствовать о некотором отличии в локальном окружении Fe^{2+} и/или некоторой разнице в длинах связей $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$.

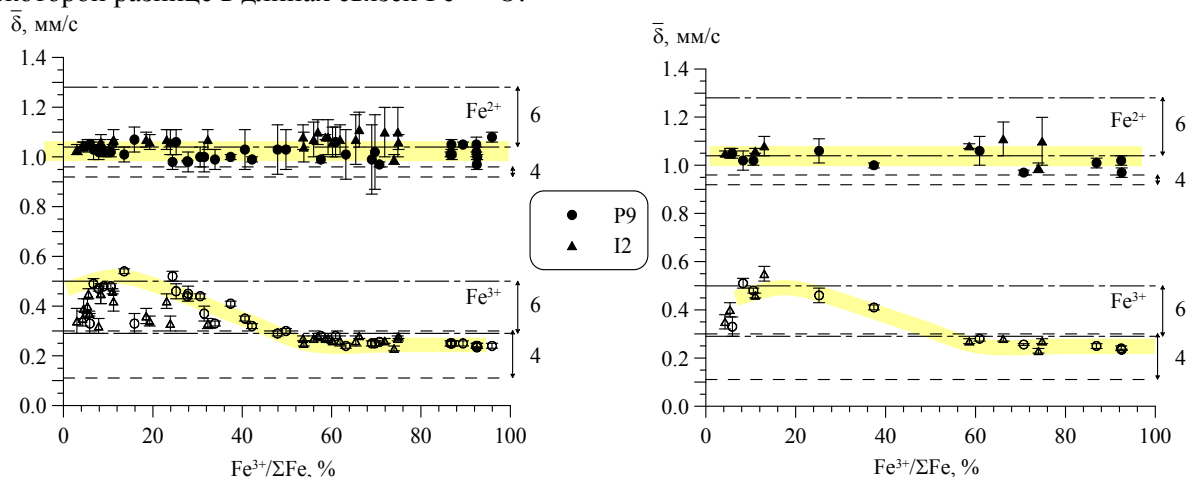


Рис. 3. Зависимость сдвига мессбауэровской линии для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} от степени окисления железа: для всех полученных образцов (слева) и для образцов с равновесным редокс состоянием железа (справа)

Мессбауэровское изучение закалочных стекол гранитного и пантеллеритового составов с разной степенью окисленности железа подтвердило отмечаемую ранее закономерность: изменение координации Fe^{3+} в природных и синтетических алюмосиликатных расплавах от преимущественно октаэдрической к преимущественно тетраэдрической при увеличении степени окисления железа [Mysen, 1988]. Таким образом, будучи в восстановительных условиях катионом модификатором ион трехвалентного железа в окислительных условиях становится в основном катионом сеткообразователем. Структурная роль двухвалентных ионов железа как катионов модификаторов с изменением степени окисления железа кардинально не меняется. Смена координации Fe^{3+} в алюмосиликатных расплавах различного состава происходит при близких значениях $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \geq 0.5$. Для изученных расплавов I2 и P9 при температурах 1320–1420 °C это соответствует значениям $f\text{O}_2 > 10^{-5}$ – 10^{-3} (FMQ+2÷3). В стеклах, синтезированных при одинаковых T - $f\text{O}_2$ параметрах, различие в химическом составе гранитного и пантеллеритового состава проявляется в некоторых отличиях в значениях сверхтонких параметров ϵ и δ , которые, очевидно, отражают разную степень искажения кислородных полиэдров, а также различия в длинах межатомных связей железо–кислород.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-05-00022, 11-05-00926).

Литература

Воловецкий, М. В., О.А. Луканин, В.С. Русаков, А. А. Каргальцев (2012). Влияние летучести кислорода и температуры на редокс состояние атомов железа в природных алюмосиликатных расплавах кислого состава, *Геохимия*, №4, сс. 362–377.

Русаков, В. С. (1999). Восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров локально-неоднородных систем, *Известия Академии наук, сер. Физическая*, т.63, № 7, сс. 1389–1396.

ВОЛОВЕЦКИЙ И ДР.: СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА

Русаков, В. С. (2000). *Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем*. Алматы, с. 431.

Menil, F. (1985). Systematic Trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 46, pp. 763–789.

McCammon, C. (1995). Mössbauer spectroscopy of minerals, *Mineral Physics and Crystallography. A Handbook of physical Constants*. AGU Reference Shelf 2.

Mysen, B. O. (1988). *Structure and properties of silicate melts*. Elsevier. Amsterdam, p. 354.