

ОСОБЕННОСТИ
КРИСТАЛЛОХИМИИ
СЛОИСТЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ
ПО ДАННЫМ
РАДИОСПЕКТРО-
СКОПИИ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

549:548.

ОСОБЕННОСТИ
КРИСТАЛЛОХИМИИ
СЛОИСТЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ
ПО ДАННЫМ
РАДИОСПЕКТРО-
СКОПИИ

547

ИЗДАТЕЛЬСТВО



В книге представлены результаты исследования некоторых представителей широкого класса слоистых алюмосиликатов и силикатов методами ядерного магнитного резонанса (ядра H, F, Al, Li, Na), ядерного гамма-резонанса (Fe^{57}) и частично электронного парамагнитного резонанса, а также некоторые методические разработки.

Рассмотрены вопросы тонкого строения межпакетного пространства, поляризация структурных гидроксильных групп в зависимости от степени замещения кремния алюминием и характера распределения катионов (в основном железа) в октаэдрическом слое, изменения структуры октаэдрического слоя в процессе выветривания и др.

Расчитана на специалистов, интересующихся свойствами слоистых алюмосиликатов и силикатов.

Авторы: А. М. Калинин, А. С. Литовченко,
И. В. Матяш, Э. В. Польшин, В. П. Иваницкий

Ответственный редактор
доктор геол.-мин. наук Е. Г. Куковский

Рецензенты:
член.-кор. АН УССР А. С. Поваренных,
канд. физ.-мат. наук В. В. Манк

Редакция литературы о Земле и Космосе
Зав. редакцией В. Н. Завирюхина



Для развития науки последних десятилетий характерно все более интенсивное использование открытий новых физических явлений в качестве методов исследования. При этом, как правило, появляются совершенно новые возможности.

Исторически последними примерами в этом плане являются открытие резонансного поглощения энергии высокочастотного поля истемой спинов в постоянном магнитном поле (радиоспектроскопия), злучения без отдачи и резонансного поглощения гамма-лучей ядрами в твердых телах (эффект Мессбауэра), когерентного излучения вета веществом в различном агрегатном состоянии (лазеры). Возможности созданных на основании этих открытий методов настолько широки и уникальны, что они привели к возникновению новых направлений исследования в ряде областей науки, таких как физика вердого тела, физика жидкого состояния, физическая химия, металлургия, геология и биофизика.

Успех использования этих методов может быть достигнут лишь при наличии общих представлений о структуре на основании данных ругих методов, например рентгеноструктурного анализа. Это связано с тем, что получаемая информация хотя и уникальна, но имеет астный характер. На основании этих данных можно судить, например, о состоянии степеней свободы или ориентации Н—Н вектора молекулы воды в веществе. Здесь совершенно раздельно наблюдаются сигналы от ионов F^- и OH^- -групп, локализация ионов железа с одинаковой степенью окисления в различных структурных озициях приводит к соответствующему расщеплению спектров дерного гамма-резонанса и т. д.

Часто такие тонкие эффекты несут информацию об условиях обазования или истории вещества.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЯМР В КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Основы теории метода ЯМР достаточно полно изложены в работе [1], а также в более ранних монографиях [2, 3, 4]. Физическая сущность явления ЯМР заключается в резонансном поглощении энергии высокочастотного поля системой частиц, обладающих как магнитными, так и механическими моментами, находящимися во внешнем постоянном магнитном поле H .

В магнитном поле каждое ядро приобретает дополнительную, так называемую зеемановскую, энергию — μH . Гамильтониан в этом случае имеет простой вид

$$H = -\mu H. \quad (1)$$

Если ось z совпадает с направлением приложенного постоянного магнитного поля H_0 , получим

$$H = -\gamma \hbar H_0 I_z. \quad (2)$$

Собственные значения этого гамильтониана являются произведениями величины $\gamma \hbar H_0$ на собственные значения оператора I_z . Поэтому возможные значения энергии равны

$$E = -\gamma \hbar H_0 m, \quad m = I, I-1, \dots, -I, \quad (3)$$

где m — магнитное квантовое число, которое может принимать любые $(2I + 1)$ значения.

Эту систему уровней энергии можно обнаружить по появлению избирательного поглощения. Квант энергии при поглощении вызывает переход между энергетическими уровнями при выполнении условия $\hbar \omega = \Delta E = \gamma \hbar H_0$ (при этом $\Delta m = \pm 1$), или

$$\omega = \gamma H_0. \quad (4)$$

Заметим, что постоянная Планка не входит в последнее соотношение, определяющее условие резонанса. Это обстоятельство указывает на возможность классической интерпретации явления. В классическом рассмотрении ω — это ларморовская прецессия магнитного диполя по конусу вокруг направления H_0 . Если на эту систему наложить дополнительное малое магнитное поле H_1 , перпендикулярное H_0 , и заставить его вращаться синфазно с ларморовской прецессией магнитного момента, то резонанс наступает при совпадении частоты прецессии ω и частоты движения H_1 .

Рассмотрим особенности поведения макроскопического образца в условиях магнитного резонанса. Для простоты выберем систему, содержащую ядра со спином $1/2$.

Удобно ввести населенности N_+ и N_- , обозначающие числа спинов в состояниях $m = +1/2$ и $m = -1/2$ соответственно.

Под воздействием переменного поля населенности N_+ и N_- изменяются в результате вынужденных переходов с вероятностями: с уровня $m = +1/2$ на уровень $m = -1/2 - W_+$ и обратных $-W_-$. Скорость поглощения энергии высокочастотного поля определяется разностью между количеством переходов спинов с нижнего уровня энергии на верхний и обратных переходов. Энергия может поглощаться, если существует избыток населенности на нижнем уровне (избыток населенности на верхнем уровне приводит к излучению энергии).

Для того чтобы процесс поглощения энергии был непрерывным, необходима отдача энергии спиновой системы окружающей резервуару, или решетке. Скорость установления равновесной разности населенностей уровней характеризуется так называемым временем спин-решеточной релаксации (T_1).

Процессы ядерной магнитной релаксации, описываемые временами T_1 и T_2 , отражают взаимодействия между ядерными магнитными моментами и локальными магнитными полями, создаваемыми ближайшими соседями.

Спектр локального поля состоит из статических и осциллирующих компонент и коррелирует с существующими силами связей между частицами. Высокочастотные компоненты локального поля определяют спин-решеточное время релаксации T_1 . Компонента Фурье с частотой, равной частоте ларморовской прецессии, индуцирует переходы между энергетическими уровнями таким же образом, как приложенное электромагнитное поле.

Статические и низкочастотные компоненты локального поля, складываясь с внешним постоянным магнитным полем, являются причиной того, что исследуемые ядра находятся в различных эффективных полях. Это проявляется в уширении резонансной линии (уменьшение T_2).

В жидкостях, где существует сильное броуновское движение, статические и низкочастотные компоненты спектра локального поля неэффективны и резонансная линия узка. Так как T_2 ограничено временем жизни спинового состояния, то $T_1 \geq T_2$.

В твердых телах ядерные магнитные моменты фиксированы в решетке. Статическая компонента локального поля велика, что приводит к широким резонансным линиям (коротким временам спин-спиновой релаксации). Высокочастотные компоненты локального поля малы, и T_1 становится большим.

Таким образом, значения времен релаксации дают количественную информацию о свободе движений изучаемых молекул.

ФОРМА ЛИНИЙ ЯМР В ЖЕСТКОЙ РЕШЕТКЕ. КВАДРУПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Иногда ядерные спины в твердых телах образуют небольшие группы, внутри которых расстояния между спинами заведомо меньше, чем расстояния между соседними группами спинов. В зависимости

от количества ядер в группе, систему в теории ядерного магнитного резонанса называют двухспиновой, трехспиновой и т. д. Так как диполь-дипольное взаимодействие быстро уменьшается с расстоянием, то в первом приближении можно рассматривать такую группу ядер как изолированную и вычислять ее энергетические уровни во внешнем поле H_0 . Резонансная линия ЯМР имеет при этом тонкую структуру, значительно усложняющуюся с ростом количества спинов в группе.

Для дальнейшего важен случай двух одинаковых спинов (два протона в молекуле воды) I^1 и I^2 [2].

Гамильтониан такой пары спинов записывается в виде

$$H = \gamma \hbar H_0 (I_z^1 + I_z^2) + \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} [I^1 I^2 - 3 (I^1 \vec{n}) (I^2 \vec{n})], \quad (5)$$

где

$$r = |\vec{r}_{12}|, \quad \vec{n} = \vec{r}_{12}/r.$$

В сильных полях первый, или зеемановский, член является определяющим. Тогда выражение (5) заменяется приближенным гамильтонианом

$$H = -\gamma \hbar H_0 (I_z^1 + I_z^2) + \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} \left[\frac{3}{2} (1 - 3 \cos^2 \Theta) I_z^1 I_z^2 - \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \Theta) I^1 I^2 \right], \quad (6)$$

которому соответствуют три триплетных уровня энергии

$$E_{-1} = \langle -1 | H | -1 \rangle = \gamma \hbar H_0 + \frac{\lambda^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta), \quad (7)$$

$$E_0 = \langle 0 | H | 0 \rangle = -\frac{\gamma^2 \hbar^2}{2r^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta),$$

$$E_1 = \langle 1 | H | 1 \rangle = -\gamma \hbar H_0 + \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta).$$

Отсюда следует существование двух резонансных частот ω' и ω'' , определяемых

$$\hbar \omega' = E_{-1} - E_0 = \gamma \hbar H_0 + \frac{3}{4} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta), \quad (8)$$

$$\hbar \omega'' = E_0 - E_1 = \gamma \hbar H_0 - \frac{3}{4} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta).$$

При фиксированной частоте ω резонансы наблюдаются при следующих значениях поля:

$$H_0 = H \pm \frac{3}{4} \frac{\gamma \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \Theta - 1), \quad (9)$$

или

$$\Delta H = \pm \frac{3}{4} \frac{\gamma \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \Theta - 1). \quad (10)$$

Здесь Θ — угол между H_0 и r_{12} .

Если исследуемый образец представляет собой монокристалл, то угол между векторами H_0 и r_{12} имеет вполне определенное значение и предыдущие результаты можно использовать для непосредственного определения длины и ориентации вектора, соединяющего два ядра. Впервые это было сделано для протонов в гипсе [5].

Ядра с $I \geq 1$ могут обладать, кроме магнитного μ , также электрическим квадрупольным моментом Q .

Энергетическое состояние таких ядер зависит от взаимодействия магнитного момента μ с полем H_0 и квадрупольного момента Q с градиентом электрического поля.

В большинстве случаев зеemanовское взаимодействие либо велико, либо мало по сравнению с квадрупольным взаимодействием. Нас интересует первый случай так называемого сильного поля [6]. Для определения положения энергетических уровней в монокристаллах примем, что оси XYZ являются главными осями тензора, описывающего градиент электрического поля, для которого

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|, \quad e q = V_{zz}, \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1. \quad (11)$$

Выберем систему координат $x y z$ так, чтобы ось z совпадала с направлением внешнего поля H_0 в плоскости $[X O Y]$.

Предположим, что градиент электрического поля имеет цилиндрическую симметрию, так что $\eta = 0$.

Различные энергетические уровни системы можно записать в виде

$$E_m = E_m + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots + E_m^{(i)}, \quad (12)$$

где $E_m^{(i)}$ — поправка к энергии в i -м порядке возмущения.

Из теории возмущения второго порядка следует, что

$$E_m^{(0)} = -\gamma \hbar H_m = h \nu_L m,$$

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{4} h \nu_Q (3 \cos^2 \Theta - 1) \left(m^2 - \frac{1}{3} a \right),$$

$$E_m^{(2)} = -h \left(\frac{\nu_Q^2}{12 \nu_L} \right) m \left[\frac{3}{2} \cos^2 \Theta (1 - \cos^2 \Theta) \times \right. \\ \left. \times (8m^2 - 4a + 1) + \frac{3}{8} (1 - \cos^2 \Theta) (1 - 2m^2 + 2a - 1) \right], \quad (13)$$

где

$$\nu_L = \frac{\gamma H}{2\pi}, \quad \nu_Q = \frac{3e^2 q Q}{h 2I(2I-1)}, \quad a = I(I+1);$$

Θ — угол между приложенным полем H_0 и градиентом электрического поля.

Учитывая поправки $E_m^{(1)}$ и $E_m^{(2)}$ для энергетических уровней, вместо одной резонансной частоты

$$\nu_L = \frac{E_{m-1}^{(0)} - E_m^{(0)}}{h}, \quad (14)$$

получаем несколько резонансных частот

$$\nu_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{h} = \nu_L + \nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)} + \dots \quad (15)$$

Поправка первого порядка для частоты $\nu_m^{(1)}$ определяется выражением

$$\nu_m^{(1)} = \frac{E_{m-1}^{(1)} - E_m^{(1)}}{h} = \nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} \quad (16)$$

Видно, что при $m = \frac{1}{2}$ сдвига первого порядка $\nu_m^{(1)}$ нет. Таким образом, для полужелтых спинов частота центрального перехода $-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$ в первом приближении не возмущается квадратным взаимодействием. Но частоты других переходов сдвинуты, а с каждой стороны центральной линии появляются побочные линии, соответствующие переходам $m \leftrightarrow (m-1)$ при $m \neq \frac{1}{2}$.

Интенсивности различных линий относятся, как $3 : 4 : 3$ для спина $\frac{3}{2}$, $5 : 8 : 9 : 8 : 5$ для спина $\frac{5}{2}$ и т. д. Для зеемановского взаимодействия имеем $2I + 1$ эквидистантных уровней энергии. При этом наблюдается одиночная линия ЯМР.

В соответствии с выражением (16) для монокристалла, где $\cos \Theta$ имеет определенное значение, спектр состоит из $2I$ линий ЯМР.

Сдвиг второго порядка согласно (13) $\nu_m^{(2)} = \frac{(E_{m-1}^{(2)} - E_m^{(2)})}{h}$. Для центральной линии $\left(-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2} \right)$

$$\nu_{1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_Q^{(2)}}{16\nu_L} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] (1 - \cos^2 \Theta) (9 \cos^2 \Theta - 1). \quad (17)$$

Из (13) видно, что $E_m^{(2)}$ — нечетная функция m . Следовательно, частотные сдвиги второго порядка

$$\nu_m^{(2)} = \frac{1}{h} (E_{m-1}^{(2)} - E_m^{(2)}), \quad \nu_{-m}^{(2)} = \frac{1}{h} (E_{-m}^{(2)} - E_{-(m-1)}^{(2)}) \quad (18)$$

одинаковы и их разность

$$\Delta\nu = \nu_m^{(2)} - \nu_{-m}^{(2)} = 0.$$

Таким образом, формула, полученная в первом приближении,

$$\Delta\nu = \nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) (3 \cos^2 \Theta - 1) \quad (19)$$

точна и во втором приближении, если она используется для определения расстояния между двумя побочными линиями.

Изложенные выше результаты относятся к градиентам поля с цилиндрической симметрией. Рассмотрение симметрий ниже цилиндрической ($\eta \neq 0$) не представляет трудностей, но громоздко.

Приведенные расчеты хорошо описывают экспериментальные результаты. Так, эффекты первого порядка наблюдались впервые [7] на ядрах Na^{23} ($I = \frac{3}{2}$, $Q = 0,11 \cdot 10^{-24} \cdot \text{см}^2$) в монокристалле NaNO_3 . Угловая зависимость частотного интервала $\Delta\nu$ между центральной линией и симметрично расположенными побочными линиями от угла Θ' (Θ' — угол между кристаллической осью и приложенным полем H_0) согласуется с расчетной.

Хорошее согласие теоретических и расчетных данных для эффектов второго порядка было получено для спектров Al^{27} в монокристалле Al_2O_3 . Таким образом, по формам спектров, наблюдаемым при различных ориентациях образца в магнитном поле, можно определять положение главных осей градиента электрического поля в кристалле и значение параметров η и $e\rho Q$. Для получения такой информации в [8] предложены различные способы анализа экспериментальных данных.

В случае поликристаллических образцов форму кривой можно вычислить, суммируя в (19) вклады от всех ориентаций.

Ясно, что большая часть информации, которую можно получить при изучении монокристаллов, теряется при изучении порошков.

Спектр несовершенных кубических кристаллов аналогичен спектру порошка. В совершенных кубических кристаллах, где квадрупольного взаимодействия нет, наблюдаются одиночные зеемановские линии.

Дефекты кристалла — дислокации, напряжения, вакансии, межузельные и чужеродные атомы и т. д. — также создают в месте расположения ядра квадрупольные градиенты, которые от места к месту имеют различную ориентацию и величину и существенно образом влияют на форму линии.

ВТОРЫЕ МОМЕНТЫ ЛИНИЙ ЯМР

При хаотическом расположении ядер описать форму линии поглощения ЯМР трудно, но в работе [9] показано, что легко рассчитать момент спектра. По определению n -й момент записывается так:

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} h^n g(h) dh, \quad (20)$$

где $g(h)$ — функция формы линии ЯМР, $h = H - H_0$, H_0 — резонансное значение магнитного поля.

Так как для магнитного дипольного уширения $g(h)$ является четной функцией, то все моменты с нечетным номером равны нулю.

Для монокристалла, содержащего только одну разновидность магнитных ядер, выражение для второго момента, который точно равен среднему квадрату ширины спектра около его центра, имеет вид

$$M_2 = \frac{3}{2} I(I+1) g^2 \mu^2 N^{-1} \sum_{j>k} \frac{(3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1)^2}{r_{jk}^6}, \quad (21)$$

где μ_0 — ядерный магнетон, g — ядерный g -фактор, N — число магнитных моментов ядер в системе, по которому берется сумма, r_{jk} — длина вектора, соединяющего ядра j и k , Θ_{jk} — угол между этим вектором и приложенным магнитным полем H_0 .

Для поликристаллического образца второй момент спектра имеет вид

$$M_2 = \frac{6}{5} I(I+1) g^2 \mu_0^2 N^{-1} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6}. \quad (22)$$

Здесь учтено, что изотропное среднее от $(3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1)^2$ равно $\frac{4}{5}$.

При работе с поликристаллическим образцом есть только одна измеряемая величина, а именно — второй момент. Следовательно, может быть определен только один параметр кристаллической структуры, а все другие параметры должны быть известны из других данных. На практике обычно записывают не кривую поглощения, а первую производную спектра. Второй момент можно рассчитать непосредственно из этой производной, так как из (20), интегрируя по частям и учитывая, что $g(h)$ исчезающе мало, кроме тех случаев, когда h близко к нулю, получаем

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} h^2 g(h) dh = -\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} h^3 \left(\frac{dg}{dh} \right) dh. \quad (23)$$

Замена в (23) интегрирования суммированием в пределах спектра [10] дает

$$M_2 = \frac{a^2 \sum_n n^3 g(h)}{3 \sum_n n g(h)}, \quad (24)$$

где n — число точек суммирования, $g(h)$ — амплитуда производной в данной точке, a — масштаб.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ НА ШИРИНУ И ВТОРОЙ МОМЕНТ РЕЗОНАНСНОЙ ЛИНИИ

Теоретические основы учета молекулярного движения на параметры спектров ЯМР были заложены в работе [11].

Спектр жестко фиксированной системы представляет дублет с расщеплением

$$h = \pm \frac{3}{2} \mu r_{jk}^{-3} \cdot (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1). \quad (25)$$

Учет реориентации межъядерного вектора заключается в усреднении множителя $(3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1)$ по времени.

Если ось реориентации перпендикулярна межъядерному вектору, то выражение для h принимает вид

$$h = \pm \frac{3}{4} \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \Theta' - 1), \quad (26)$$

где Θ' — угол наклона оси реориентации по отношению к H_0 . Таким образом, (26) отличается от (25) тем, что здесь межъядерная ось заменена осью вращения, при этом максимальное расщепление уменьшилось вдвое.

Вращение молекулы вокруг двух осей можно представить как прецессию вращения вокруг некоторой оси, составляющей угол γ_{jk} с осью прецессии. В этом случае спектр еще более сужается

$$h = \pm \frac{3}{8} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1) (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1) (3 \cos^2 \Theta'' - 1), \quad (27)$$

где γ_{jk} — угол наклона оси прецессии по отношению к кристаллографическим осям, Θ'' — угол между осью прецессии и вектором магнитного поля. При вращении молекул вокруг трех осей (свободное вращение) внутримолекулярный вклад в расщепление полностью усредняется, а ширина линии определяется межмолекулярным взаимодействием. Диффузия молекул приводит к дальнейшему сужению спектра, а учет вращения — к аналогичным изменениям выражения для второго момента.

ЯМР В ПАРАМАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВАХ, ФОРМА ЛИНИИ И ЛОКАЛЬНЫЕ ПОЛЯ НА ЯДРАХ

В парамагнитных кристаллах локальные магнитные поля достигают сотен гаусс. Линии ЯМР в таких кристаллах уширяются, вследствие чего их трудно наблюдать. Однако магнитные моменты парамагнитных ионов быстро изменяют свою ориентацию, что приводит к существенному уменьшению средней величины полного момента. Порядок величины среднего по времени магнитного момента ионов определяется законом Кюри.

$$\mu = \frac{\mu_p^2 H_0}{3kT} \cdot \frac{S+1}{S}, \quad (28)$$

где S — спиновое число диполя, μ_p — магнитный момент иона.

Компонента $H_{\text{лок}}$ локального поля около данного ядра, параллельная H_0 и создаваемая ближайшим к нему соседним ионом, равна

$$H_{\text{лок}} = \mu_e r_e^{-3} (3 \cos^2 \theta_e - 1), \quad (29)$$

где r_e — вектор, соединяющий ион с ядром, а θ_e — угол между r_e и H_0 . С поворотом кристалла вокруг данной оси локальное поле, создаваемое ближайшим ионом, а следовательно, и сдвиг резонанса должны изменяться синусоидально с периодом 180° .

Эффективное поле H на ядре в парамагнитном кристалле равно $H = H_0 + H_{\text{дип}}$.

Если есть несколько парамагнитных ионов вблизи данного ядра, то локальное поле на ядре определяется выражением

$$H_{\text{лок}} = \sum_e \mu_e r_e^{-3} (3 \cos^2 \theta_e - 1), \quad (30)$$

где μ_e — эффективный магнитный момент e -го иона.

Основное отличие дипольных ядерно-ядерных взаимодействий от взаимодействия ядер с парамагнитными ионами формально сводится к наличию у $H_{\text{лок}}$ лишь одного знака. Поэтому магнитные локальные поля, источниками которых являются парамагнитные ионы, могут привести лишь к сдвигу линии ЯМР, но не к ее расщеплению, независимо от числа парамагнитных ионов. Спектр может расщепиться лишь при наличии структурно неэквивалентных положений ядер, в которых суммарное эффективное значение локальных полей различно по величине.

Часто возмущение магнитных моментов ядер парамагнитными ионами не сводится к прямому дипольному взаимодействию. Если диамагнитные атомы или ионы находятся вблизи парамагнитных ионов, перекрывание, или ковалентное взаимодействие их электронных оболочек, может сопровождаться частичной «раскомпенсацией» спаренных электронов диамагнитных атомов. При этом спиновая плотность частично переносится от парамагнитных ионов к диамагнитным, в результате чего сами диамагнитные ионы становятся частично парамагнитными.

Величину такого сверхтонкого поля можно определить из энергии сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Гамильтониан СТВ имеет вид

$$H_{\text{СТВ}} = \sum S_i I A_i, \quad (31)$$

где S_i — спин i -го парамагнитного иона, A_i — константа СТВ, I — спин ядра. Суммирование проводится по всем соседним ионам, константа СТВ для которых отлична от нуля.

Эта константа может быть представлена, согласно [12],

$$A = A_s + (A_\sigma - A_\pi) (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (32)$$

где θ — угол между направлением связи и внешним магнитным полем. Изотропное слагаемое A_s определяется переносом неспаренных электронов в s -состоянии, а второе слагаемое представляет анизотропное СТВ, обусловленное переносом неспаренных электронов в состоянии с отличным от нуля орбитальным моментом на σ и π связях.

Из величины энергии СТВ можно определить сверхтонкое локальное поле

$$H_{\text{СТВ}} = (g_N \beta_N)^{-1} \sum S_i A_i, \quad (33)$$

где g_N и β_N — ядерный g -фактор и магнетон. В парамагнетике вместо S_i следует брать его среднее значение при данной температуре.

ИОНЫ Fe^{3+} и Fe^{2+} В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

Наиболее распространенные парамагнитные ионы в слоистых силикатах — это ионы окисного и закисного железа. Они и определяют магнитные свойства этих минералов. При рассмотрении электронно-ядерных взаимодействий необходимо учитывать влияние кристаллической решетки на состояние иона, так как внутрикристалли-

ческие поля сильно влияют на энергетические уровни иона [13]. При этом уровни основного состояния расщепляются на несколько компонент. Число этих компонент и величина расщепления зависят от симметрии поля и его величины. Взаимодействие иона с внутрикристаллическим полем имеет тот же порядок, что и спин-орбитальное или кулоновское взаимодействие между электронами, определяющими магнитное поведение ионов различных переходных групп.

Для группы железа энергия взаимодействия иона с внутрикристаллическим полем достаточно велика. Она больше энергии спин-орбитальной связи, но меньше энергии кулоновского взаимодействия.

В большинстве случаев внутрикристаллическое поле высокой симметрии не снимает спиновое вырождение энергетических уровней основного состояния. Однако иногда совместное влияние спин-орбитального взаимодействия и внутрикристаллического поля может частично снять это вырождение. При этом несколько уровней могут остаться слившимися и g -фактор иона уже не определяется выражением

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

а зависит от ориентации внешнего магнитного поля по отношению к осям симметрии внутрикристаллического электрического поля. Поэтому g является тензором и отражает анизотропию этого поля.

В большинстве случаев кристаллическое поле можно представить в виде двух компонент [14]: сильного поля кубической симметрии и слабого поля низкой симметрии, например тригональной или тетрагональной. Кубическое поле часто создается шестью молекулами воды, расположенными в вершинах октаэдра, центр которого занимает парамагнитный ион. Ион в s -состоянии имеет изотропный g -фактор, а в d -состоянии — анизотропный. Это существенно, так как в экспериментах по ЯМР парамагнитных веществ необходимо учитывать анизотропию магнитного момента атома.

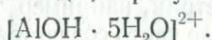
В большинстве химических соединений протон не участвует в химической связи с металлом, и, следовательно, анизотропное сверхтонкое контактное взаимодействие слабое. Обычно протон локализован в электронной оболочке кислорода, через которую и передается косвенное влияние парамагнитного иона [15]. Поэтому величины контактных сдвигов линий ПМР составляют $\sim 0,03\%$ [16] (контактные сдвиги на ядрах F^{19} в парамагнитном $NaNiF_3$ составляют 10% [17]) величины внешнего поля.

Таким образом, в некоторых парамагнитных кристаллах при анализе формы линии ПМР или парамагнитных сдвигов можно ограничиться ядерно-ядерными и электронно-ядерными дипольными взаимодействиями.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Для воды в слоистых алюмосиликатах характерно так называемое адсорбированное состояние. В отличие от кристаллогидратов, наличие и количество воды в межслоевом пространстве алюмосиликатов не влияет определяющим образом на структуру решетки минерала. Как правило, процесс гидратации-регидратации обратимый. Несмотря на схожесть общего мотива слоев алюмосиликатов, состояние молекул воды в межслоевом пространстве по характеру взаимодействия с ближайшим окружением может быть существенно различно. Более того, оно различно даже в одних и тех же слоистых алюмосиликатах при различных количествах воды в межслоевом пространстве. Принципиально различие во взаимодействии межслоевых одно- и многозарядных катионов с молекулами воды. В присутствии однозарядных межслоевых катионов состояние молекул воды определяется в основном их взаимодействием с поверхностными ионами слоя, а многозарядных — с самими катионами: многозарядные ионы «вымываются» молекулами воды, при этом вокруг иона образуется гидратная оболочка, как в водном растворе.

Многозарядные ионы малых размеров (такие, как Al^{3+}) могут протонизировать молекулы воды, образуя агрегаты типа



Однако общей для воды в межслоевом пространстве является особенность, определяющая адсорбированное состояние, для которого взаимодействия молекул воды между собой и с ближайшим окружением отличаются от таковых в чистой воде. С этим, по-видимому, связано понижение примерно на 100° температуры замерзания степеней свободы молекул воды в адсорбированном состоянии по сравнению с чистой водой.

Для льда и чистой воды при температурах вблизи точки замерзания характерна тетраэдрическая взаимная координация молекул. Такая взаимная координация осуществляется лишь в ассоциатах из большого количества молекул воды, не подверженных сильному возмущению. Так, мелкие капельки тумана можно переохлаждать на несколько десятков градусов. Понижена температура замерзания и водных растворов электролитов.

Известно, что температура замерзания воды повышена на 100° по сравнению с ожидаемой из экстраполяции свойств ее аналогов по периодической системе элементов. Причиной этого считают водородные связи — дополнительное межчастичное взаимодействие, связанное наличием на периферии молекулы воды протонов, не экранированных собственным электронным облаком.

Представляется существенным для объяснения высокой температуры плавления льда то, что в чистой воде молекула может образовывать четыре связи. Из понижения примерно на 40° температуры вымерзания капелек тумана следует, что влияние поверхностных сил распространяется на сравнительно большую глубину.

ОБМЕННЫЕ КАТИОНЫ В МОНТМОРИЛЛОНИТАХ

Впервые структура монтмориллонитовых минералов описана в [18]. В дальнейшем она была изменена [19, 20, 21]. Согласно этим работам монтмориллонит состоит из структурных элементов, построенных из двух наружных кремнекислородных тетраэдрических сеток и промежуточной алюмокислородной октаэдрической сетки.

Вершины тетраэдров в сетке направлены к средней части структурного элемента. Тетраэдрические и октаэдрические сетки сочленены друг с другом таким образом, что вершины тетраэдров каждой кремнекислородной сетки совместно с вершинами слоев гидроксидов октаэдрической сетки образуют общий слой. В вершинах, общих для тетраэдрических и октаэдрических слоев, располагаются вместо гидроксильных групп атомы кислорода.

В структуре монтмориллонита в октаэдрическом слое Al^{3+} замещается Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.

Существенно, что независимо от химического состава монтмориллонита и структурных замещений результирующий отрицательный заряд решетки почти один и тот же: примерно $-0,66$ на элементарную ячейку.

Результирующий отрицательный заряд уравнивается обменными катионами, адсорбированными между структурными слоями. Такими обменными катионами могут быть K , Na , H , Ca , Al^{3+} и др.

Количество воды, входящей в межслоевое пространство монтмориллонита, определяется до некоторой степени природой межслоевого катиона. Так, Ca -монтмориллониты, как правило, имеют два слоя молекул воды, а Na -монтмориллониты — один и больше. По данным авторов [22], эффективное межплоскостное расстояние монтмориллонитов может непрерывно изменяться в пределах $10-21 \text{ \AA}$ и зависеть от природы межслоевого катиона и влажности.

При нагревании в интервале температур $100-200^\circ \text{ C}$ монтмориллониты обратимо теряют межслоевую воду, что сопровождается сокращением базального межплоскостного расстояния с $12-15$ до 10 \AA . При нагревании до температуры 500° C базальное расстояние уменьшается примерно до $9,6-10 \text{ \AA}$ в зависимости от природы межслоевого катиона.

Вопрос о природе сил связи межслоевых катионов и местах их локализации в монтмориллоните в литературе до сих пор дискутируется.

Из того факта, что эти ионы легко замещают друг друга (отсюда обменные ионы), следует, что в основном они связаны с поверхностью электростатическими силами.

На основании рентгеноструктурных [23, 24] и ИК-спектроскопических [25] данных высказывается предположение о принципиальном

различии в локализации одно- и двухзарядных ионов: при частичной гидратации однозарядные ионы локализуются в шестичленных углублениях, а молекулы воды образуют сетку, затравкой для которой служит кислородный мотив поверхности слоя. Последнее подтверждено изучением спектров ПМР межслоевых молекул воды [26].

Двухзарядные ионы при значительных степенях гидратации не локализуются в шестичленных углублениях. Об этом свидетельствуют и данные спектров ЭПР обменных ионов меди в монтмориллонитах [27] и цеолитах [28].

Общая ситуация такова, что все определяется соотношением энергий взаимодействия обменных ионов с поверхностными ионами, с одной стороны, и с межслоевыми молекулами воды — с другой.

Из данных по ПМР молекул воды в Na-монтмориллоните нельзя сделать однозначных выводов об изменении ближайшего окружения иона в зависимости от степени гидратации минерала, однако такая возможность появляется при интерпретации данных по спектрам ЯМР на ядрах самих обменных ионов.

Нами совместно с отделом физхимии дисперсных систем Института коллоидной химии и химии воды АН УССР изучены спектры ЯМР обменных ионов натрия и алюминия в монтмориллонитах. Ядра этих ионов, кроме магнитного, обладают также квадрупольным моментом, так что при наличии значительного градиента электрического поля в местах локализации ионов спектр ЯМР расщепляется на несколько компонентов, а в случае порошков расширяется настолько, что становится ненаблюдаемым.

Как отмечалось, в структуре монтмориллонита атомы алюминия находятся в шестерной координации. В исследованных нами образцах монтмориллонита линий ЯМР ионов алюминия, входящего в структуру, не было обнаружено.

Для монтмориллонитов Al-формы спектр ЯМР Al наблюдается в том случае, если влажность образцов примерно 15—18%. Ширина линии $\approx 1,5$ гс. При частичном удалении межслоевой воды из образцов интенсивность линии ЯМР Al уменьшается, а затем исчезает.

Из сказанного выше видно, что возможность обнаружения линий ЯМР Al зависит от содержания межслоевой воды в монтмориллоните. Когда межслоевая вода удалена и между силикатными слоями сохраняется только межслоевая катион Al^{3+} , электрическое поле в месте расположения ядра определяется зарядом силикатного слоя. В этом случае величина градиента электрического поля в месте расположения резонансного ядра достаточна для уширения линии ЯМР Al и уменьшения интенсивности до ненаблюдаемости. По мере увеличения влажности в монтмориллоните межслоевое пространство заполняется водой, расстояние между слоями увеличивается, а величина градиента электрического поля в центре слоя уменьшается. При достижении влажности, при которой образуется не меньше двух слоев воды, в межслоевом пространстве вокруг катиона образуется гидратная оболочка.

Аналогичная картина наблюдается для монтмориллонита Na-формы. Отношение интенсивностей линий ЯМР Al к Na примерно 1 : 3 для одного и того же количества образца. Линия ЯМР Na появляется при влажностях образца больше 18%. Это значит, что одного слоя молекул воды недостаточно, чтобы уменьшить градиент электрического поля в месте расположения атома Na. По-видимому, это связано с тем, что обменные катионы Al и Na в межслоевом пространстве монтмориллонита занимают различные положения.

МЕЖСЛОЕВАЯ ВОДА В МОНТМОРИЛЛОНИТАХ

Структура межслоевой воды в монтмориллонитах и ее подвижность изучались различными физическими методами, в том числе и методом ПМР. Например, в работе [29] состояние адсорбированной воды в Na- и Ca-монтмориллонитах изучалось этим методом в интервале температур $4 \div 300^\circ \text{K}$. Для Na-монтмориллонита, гидратированного до 14%, наблюдалось два перехода в ширине линии ПМР (ниже 20 и выше 150°K).

Авторы [29] отмечают, что при температурах выше 150°K сателлиты дублета сближаются и при температуре 200°K уже не разрешаются. Мы провели аналогичное исследование различных форм монтмориллонитов. Дублетная структура спектров ПМР ориентированного Na-монтмориллонита сохраняется при нагревании образца вплоть до температуры 400°K . В качестве исследуемых образцов были взяты Na, K, Ca, Mg, Cu, Cd, Ni, Co, Fe^{3+} , Al^{3+} -обменные формы природных монтмориллонитов и Na-форма синтетического (фористого) минерала. Все обменные формы были получены из пылевского монтмориллонита, основные свойства которого описаны в работах [30, 31]. Записывались спектры ПМР поликристаллических и квазимонокристаллических (пленки) образцов в интервале температур $77 \div 400^\circ \text{K}$.

Спектры воздушно-сухих порошкообразных образцов Na-монтмориллонитов, записанные при комнатной температуре образцов, представляют собой дублетные линии с расщеплениями $\Delta H = 2,3 \pm 0,1$ и $\Delta H = 3,8 \pm 0,1$ гс, а при температуре образцов 77°K $\Delta H = 10,6 \pm 0,2$ и $\Delta H = 10,9 \pm 0,2$ гс для природного и синтетического соответственно. Расщепление спектров, записанных при температуре 77°K , близко к $10,8$ гс, т. е. величине, характерной для жестколокализованных молекул воды в поликристаллах. Это значит, что расстояние H — H в молекулах воды общепринятое ($r_{\text{H-H}} = 1,59 \text{ \AA}$), а уменьшение расщепления спектров при повышении температуры связано с увеличением подвижности этих молекул. На спектрах, записанных при низкой температуре образцов, наблюдаются также одиночные линии OH-групп с шириной $3,5 \pm 0,2$ и $1,4 \pm 0,1$ гс соответственно для природного и синтетического монтмориллонитов.

Естественно, что большую полезную информацию можно получить, изучая спектры монокристаллов. Так как обычно обменные

формы монтмориллонитов являются мелкодисперсными порошками, были приготовлены квазимонокристаллические пленки Na-монтмориллонитов. Диполь-дипольное взаимодействие в плоскости [001] здесь усредняется и есть только одна явно выраженная ось c . Спектры ПМР таких пленок представляют собой хорошо разрешенные дублеты, величина расщепления которых (рис. 1) описывается функцией типа [32]

$$\Delta H = K(3 \cos^2 \Theta - 1), \quad (34)$$

где K — коэффициент, определяемый межпротонным расстоянием в молекуле H_2O , пространственной ориентацией межъядерного ($p-p$) вектора в решетке и его подвижностью; Θ — угол между осью c и внешним магнитным полем. Как видно из графиков, максимальное расщепление ΔH_{\max} равно 3 для природного и 5,2 гс для синтетического монтмориллонитов (для жестко локализованной молекулы воды $\Delta H_{\max} = 21,6$ гс). Для выяснения причин сужения дублетов была изучена анизотропия спектров при $T = 77^\circ$ К. Анизотропия дублетного расщепления при этой температуре также описывается функцией $K(3 \cos^2 \Theta - 1)$ и имеет при $\Theta = 0$ максимальное расщепление, равное 9,1 для природного и 9,8 гс

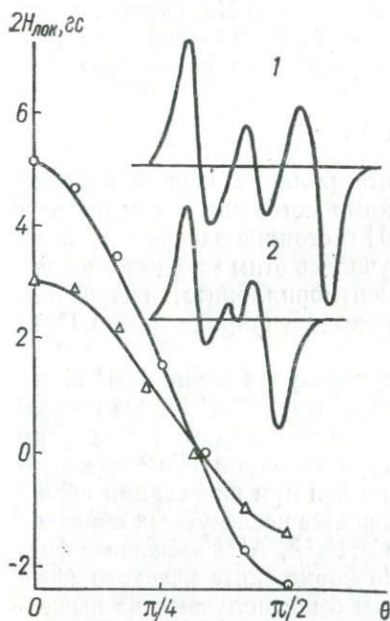


Рис. 1. Анизотропия дублетного расщепления спектров ПМР синтетического (○, 1) и природного (△, 2) монтмориллонитов.

для синтетического монтмориллонита.

Эти величины почти в два раза меньше соответствующих значений для молекулы воды. Если допустить, что при $T = 77^\circ$ К все степени свободы выморожены, то такое уменьшение дублетного расщепления необходимо связывать с пространственным расположением межпротонного вектора. Это уменьшение можно объяснить с помощью модели гидратации Na-монтмориллонита, предложенной в [23], согласно которой ионы и молекулы воды, углубляясь в шестичленные кислородные кольца, образуют слой с взаимным расположением, характерным для льда. В этих кольцах межпротонный вектор может занимать шесть возможных ориентаций, образуя пространственный конус с осью c . Угол наклона межпротонного вектора к оси c во всех положениях составляет 35° . Исходя из этого, анизотропию дублетного расщепления при $T = 77^\circ$ К можно описать следующим выражением [10]:

$$\Delta H = 5,4(3 \cos^2 \Theta - 1)(3 \cos^2 \gamma - 1), \quad (35)$$

де Θ — имеет тот же смысл, что и в (34), а γ — угол между осью c межпротонным вектором. Из (35) при $\Theta = 0$ и $\gamma = 35^\circ$ расщепление дублета равно $10,8 \text{ гс}$, что близко к экспериментально наблюдаемым значениям. Отметим, что при $\gamma = 90^\circ$ величина максимального расщепления также равна $10,8 \text{ гс}$; но при этом межпротонные векторы должны находиться в плоскости, параллельной $[001]$. В такой модели необходимо учитывать еще то, что пленки не являются монокристаллическими, а поэтому усреднение по азимутальному углу приведет к тому, что величина максимального расщепления уменьшится еще наполовину, т. е. до $5,4 \text{ гс}$.

Повышение температуры, естественно, приводит к увеличению подвижности молекул, а следовательно, к уменьшению диполь-дипольного взаимодействия. В литературе есть много моделей вращения, объясняющих сужение спектров. Модель прецессии, введенная [33], допускает угловую зависимость расщепления $\Delta H = K(3 \cos^2 \Theta - 1)$. Эта модель предполагает появление у молекул воды двух вращательных степеней свободы вокруг оси второго порядка молекулы с одновременной прецессией этой оси вокруг некоторого выделенного направления в кристалле. В [34] и [35] вводится модель свободного анизотропного вращения молекул воды, характеризованного непрерывной функцией распределения вероятностей различных ориентаций ($p - p$) вектора относительно осей кристалла.

С. П. Габуда [32] использует модель молекулярной диффузии кристаллизационной воды для объяснения особенностей спектров ПМР.

Следует отметить, что возможность введения различных механизмов усреднения локального поля связана с тем, что существует бесконечно много функций углового распределения плотности вероятности различных ориентаций ($p - p$) вектора в кристалле, для которых среднее значение локального поля равно заданной величине. Поэтому правильная модель должна быть выбрана с учетом дополнительных физических данных. К таковым относятся температурные изменения спектров ПМР. В частности, независимость дублетного расщепления спектра и зависимость ширины компонент от температуры указывают на наличие молекулярной диффузии в кристалле [36]. При этом

$$\Delta H = 3\mu r^{-3} \sum P_i (3 \cos^2 \gamma_i - 1), \quad (36)$$

де γ_i — угол между i -м $p-p$ вектором и внешним полем H_0 , P_i — дельный вес ориентации i .

В случае Na-монтмориллонита дублетное расщепление не зависит от температуры выше точки перехода, поэтому можно полагать, что сужение дублета при повышении температуры обусловлено диффузией молекул.

Скорее всего, диффузия при температурах, при которых еще нет заметной дегидратации, происходит по эквивалентным гексагональным положениям. При этом направление ($p-p$) вектора не изменяется.

У природного монтмориллонита, помимо низкотемпературного перехода, наблюдается высокотемпературный переход при $T = 373^\circ \text{K}$, а у синтетического — два: при $T = 273^\circ$ и 343°K (рис. 2).

Выше температуры 373°K для природного и 343°K для синтетического монтмориллонитов спектр состоит из одиночной узкой линии подвижных молекул воды и более широкой линии гидроксильных групп. Узкая линия есть лишь на спектрах, записанных при положительных температурах образцов. Интенсивность ее растет с повышением температуры, в то время как интенсивность дублета уменьшается. Значит, в области температур $237\text{—}343^\circ \text{K}$ для синтетического и $273\text{—}473^\circ \text{K}$ для природного монтмориллонита межслоевая вода находится в двух состояниях с различной степенью

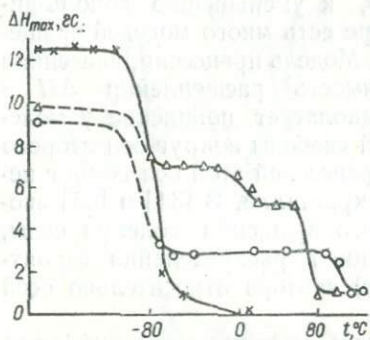


Рис. 2. Температурная зависимость максимального расщепления:

Δ — синтетического и ○ — природного Na-монтмориллонитов, × — пояснение в тексте.

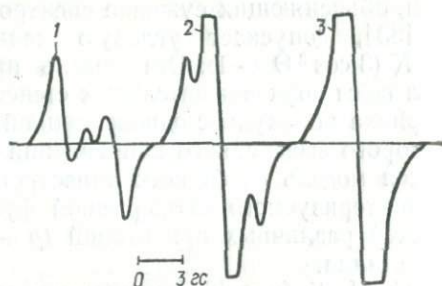


Рис. 3. Спектры ПМП Na-монтмориллонита. Влажность (в %) 1—12, 2—16, 3—18.

подвижности. В первом — подвижность недостаточна для разрушения дублетной структуры спектра, но приводит к значительному его сужению, во втором — движение настолько беспорядочно, что дублетной структуры нет.

Из температурной зависимости максимального расщепления можно определить величины активационных барьеров для молекул межслоевой воды. Для этого воспользуемся приближенной формулой определения энергии активации [32]

$$U = 37T_n \text{ кал/моль}, \quad (37)$$

где T_n — абсолютная температура перехода. Как уже упоминалось, для синтетического Na-монтмориллонита наблюдается три температуры перехода, а для природного — две. Им соответствуют энергии активационных барьеров (в ккал/моль): $U_1 = 6,23$, $U_2 = 10,1$, $U_3 = 12,7$ для синтетического и $U_1 = 6,3$, $U_2 = 13,7$ для природного.

При увеличении влажности образцов возрастает интенсивность одиночной линии и исчезает в конце концов расщепление (рис. 3).

Влияние количества воды и типа обменных катионов на межслоевую адсорбцию монтмориллонитов было всесторонне исследовано в [37]. Гидратацию Na-монтмориллонита изучал Дж. Меринг [38].

Анализ спектров ПМР Na-монтмориллонита показал, что при влажностях ~20% нарушается их дублетная структура. Это значит, что подвижность молекул воды достаточна для полного усреднения внутримолекулярного локального поля. Полезно сопоставить данные рентгеноструктурного анализа и ПМР.

По данным ПМР, при влажности 12,2% вода достаточно прочно связана. Линии слабосвязанной воды практически нет. Можно предположить, что молекулы воды при этом заполняют первую гидратную оболочку иона Na. Как следует из модели гидратации Na-монтмориллонита, вакансий вблизи иона примерно в два раза больше, чем вакансий, которые следует относить ко второй гидратной оболочке иона. Молекулы во второй гидратной оболочке, по-видимому,

Таблица I

Ширины линий обменных форм монтмориллонитов

Обменные формы	$\mu_{\text{эфф}}$ в магнетонах Бора	$(\Delta H_{1/2} \pm 0,05)_{\text{эс}}$	$\Delta H_{\text{эс}}$	[40]	Обменные формы	$\mu_{\text{эфф}}$ в магнетонах Бора	$(\Delta H_{1/2} \pm 0,05)_{\text{эс}}$	$\Delta H_{\text{эс}}$	[40]
Ca ²⁺	—	—	0,7 ± 0,1	0,84	Ni ²⁺	2,9	0,45	1,25 ± 0,1	—
Mg ²⁺	—	0,45	1,2 ± 0,1	—	Co ²⁺	4,4	0,5	—	0,88
Cd ²⁺	—	0,3	1,9 ± 0,2	—	Fe ³⁺	6,0	0,5	3,2 ± 0,2	—
Cu ²⁺	1,8	—	1,4 ± 0,2	1,3	Al ³⁺	—	0,3	—	—

более подвижны. Согласно [38], при заполнении слоя примерно 6% воды находится во второй гидратной оболочке. В спектре ПМР монтмориллонита этой воде соответствует узкий интенсивный центральный синглет. Заполнение монослоя не приводит к исчезновению дублетной линии, что указывает на отсутствие интенсивного обмена позициями у молекул воды первой и второй гидратных оболочек ионов. Возникновение второго слоя (влажность выше 20%) приводит к исчезновению дублетной структуры спектров, а значит — к появлению взаимной диффузии между слоями.

Обычно считают [39], что монтмориллониты с двух- и трехвалентными обменными катионами сорбируют по два слоя молекул воды в каждом межслоевом промежутке, образуя октаэдрические группы типа Me (H₂O)₆. В работе [40] отмечалось различное влияние обменных катионов на состояние межслоевой воды монтмориллонита.

Параметры спектров ПМР диамагнитных двухзарядных обменных форм монтмориллонита существенно зависят от природы катиона.

Так, спектры ПМР Mg и Cd-формы в отличие от Ca-формы состоят из двух линий с различными ширинами (табл. I). Поскольку спектры записаны в аппаратурном режиме, в котором линия OH-групп не проявляется, наличие двух компонент в спектре следует связывать с двумя энергетически неэквивалентными положениями молекул воды.

Если исходить из многослойной модели гидратации ионов [26], то наличие двух компонент спектра следует связывать с первой и второй гидратной сферой иона, приписывая молекулам воды первой сферы более широкую линию.

В случае Cd-формы в интервале температур $293 \div 363^\circ \text{K}$ наблюдается переход широкой компоненты в узкую (рис. 4). Энергия активации этого процесса примерно равна 12 ккал/моль .

Двухвалентные парамагнитные катионы следует рассматривать отдельно, так как сами ионы могут значительно уширять линии ПМР,

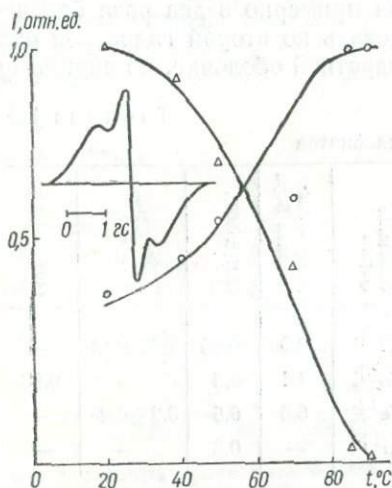


Рис. 4. Зависимость приведенных интенсивностей спектра ПМР Cd-монтмориллонита от температуры:

○ — узкий, △ — широкий компонент.

ются многими факторами. В случае однозарядных катионов межслоевая вода локализуется в основном под влиянием поверхности и ее движение становится анизотропным. Особенно сильная анизотропия проявляется в искусственных монтмориллонитах, для которых характерно замещение ОН-групп ионами фтора. Можно думать, что во фтористых монтмориллонитах межслоевая вода образует более прочные водородные связи с поверхностными ионами кислорода, в то время как наличие протона в ОН-группе при соответствующей ориентации может ослабить эти связи.

Наличие многозарядных катионов в межслоевом пространстве приводит к тому, что движение молекул становится изотропным и определяется в большей степени энергией связи с катионами.

ВЕРМИКУЛИТЫ И ГИДРОБИОТИТЫ

Минералы группы вермикулита имеют много общего с монтмориллонитовыми минералами. А. М. Л. Матисон и Г. Ф. Уоркер [41], используя двухмерный синтез Фурье, показали, что двухслойная

тогда ширина линии не может служить даже качественным параметром для оценки влияния катиона.

При одинаковой подвижности молекул воды вблизи катионов ширины линий определяются значениями эффективных магнитных моментов ионов. Поскольку ширины линий спектров ПМР молекул воды в монтмориллонитах с парамагнитными обменными ионами находятся в обратной зависимости от величины магнитных моментов ионов (см. табл. 1), можно сделать заключение о наличии интенсивной подвижности молекул воды, достаточной для усреднения локальных магнитных полей парамагнитных ионов.

Таким образом, состояние воды в монтмориллонитах определя-

сетка из молекул воды расположена таким образом, что обеспечивает октаэдрическую координацию обменных катионов Mg. Молекулы воды размещаются в межслоевом пространстве, наследуя положения кислорода на поверхности силикатного слоя [42].

Обычно считают [39], что в воздушно-сухом состоянии в вермикулите заселено около $\frac{2}{3}$ возможных положений молекулами воды и $\frac{1}{9}$ положений — обменными катионами. Расстояние Mg — H₂O равно 2,11, а расстояние H₂O — O — 2,87 Å.

Таблица 2

Химические анализы вермикулитов и биотитов

Оксид					Оксид				
	1	2	3	4		1	2	3	4
SiO ₂	35,13	34,48	37,00	33,29	MgO	21,84	9,95	1,86	7,26
TiO ₂	0,11	4,21	1,64	4,90	CaO	1,68	1,82	0,68	сл.
Al ₂ O ₃	15,27	13,38	13,88	14,06	Na ₂ O	0,10	0,20	2,23	0,40
Fe ₂ O ₃	7,92	15,99	9,71	8,84	K ₂ O	0,0	3,30	6,08	8,12
FeO	2,58	2,87	20,78	18,28	H ₂ O ⁻	4,14	6,70	0,46	0,38
MnO	0,12	0,0	0,34	0,53	П. п. п.	11,37	11,93	4,09	3,57

1. (Mg_{0,28}Ca_{0,14}Na_{0,02}) (Mg_{2,23}Fe_{0,17}²⁺Fe_{0,45}³⁺Al_{0,04}) [(Si_{2,66}Al_{1,34}) O₁₀] × (OH)₂ · 3H₂O.
2. (K_{0,33}Ca_{0,15}Mg_{0,21}) (Mg_{0,99}Fe_{0,19}²⁺Fe_{0,95}³⁺Ti_{0,25}) [(Si_{2,75}Al_{1,25}) O₁₀] (OH)₂ × 4,36H₂O.
3. (K_{0,63}Na_{0,36}) (Mg_{0,22}Fe_{1,39}²⁺Fe_{0,59}³⁺Ti_{0,09}Al_{0,28}) [(Si_{2,97}Al_{1,03}) O₁₀] (OH)₂.
4. (K_{0,83}Na_{0,06}) (Mg_{0,87}Fe_{1,23}²⁺Fe_{0,5}³⁺Ti_{0,29}) [(Si_{2,66}Al_{1,32}) O₁₀] (OH)₂.

С учетом сказанного проанализируем спектры ПМР вермикулита из ультраосновных пород Приднепровья (обр. 1) и гидробиотита из приазовских пегматитов (обр. 2). Дифрактограмма образца 1 образует целочисленную серию отражений, кратную $\frac{d}{n} : = 14,38; 7,20; 4,57$ и $3,62$, типичную для вермикулитов. Эндотермические эффекты наблюдаются при температурах 160 и 435° С.

Обр. 2 относится к смешаннослойным гидробиотитам, для которых наблюдается две серии базальных отражений $\frac{d}{n}$ (в Å): первая — 14,50; 7,25; 4,63 и 3,68 и вторая — 24,06; 12,08; 8,04 и 6,00. На термограмме фиксируется два эндотермических эффекта при температурах 125 и 385° С. Количество вермикулитовых слоев в этой гидрослоде, вычисленное методом, предложенным [43], составляет примерно 50%.

Химические составы исследованных образцов и их кристаллохимические формулы приведены в табл. 2.

При комнатной температуре образцов на спектрах (рис. 5) наблюдаются хорошо разрешенные узкие дублеты с максимальным расщеплением 2,5 гс при $\Theta = 0$. Эти дублеты аналогичны таковым для Na-монтмориллонита, но температурное поведение их иное. Угловая зависимость этого расщепления хорошо описывается функцией типа $(3 \cos^2 \Theta - 1)$.

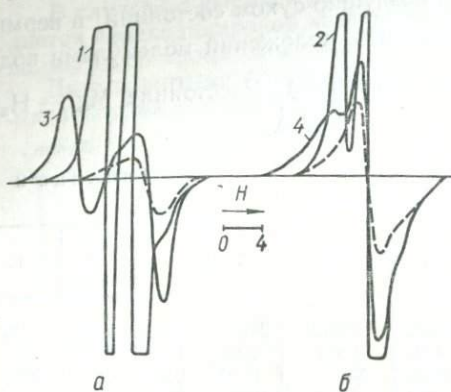


Рис. 5. Спектры ПМР гидробиотита (а) и вермикулита (б):

1, 2 — воздушно-сухие; 3, 4 — прогретые при температуре 150° С. Пунктирными линиями показаны спектры структурных ОН-групп.

Между этими оболочками, по-видимому, происходит интенсивный обмен молекулами, так как спектр состоит лишь из одиночного дублета.

Межпротонный ($p-p$) вектор молекул первой и второй гидратных оболочек образует пространственный угол γ с перпендикуляром к плоскости спайности. Из величины максимального расщепления следует, что этот угол равен 60°. В этом механизме диффузии предполагается, что γ не зависит от температуры в широком интервале. Наклон межпротонного вектора изменяется при дегидратации образца.

Из рис. 5 видно, что характер угловой зависимости при дегидратации не изменяется, а увеличивается только величина дублетного расщепления, причем ширина компонент спектра также увеличивается. В зависимости, приведенной на рис. 6, можно выделить три температурные области дегидратации межслоевой воды гидробиотитом: 1) при 100 ÷ 120° С количество воды уменьшается с 13 до 8%.

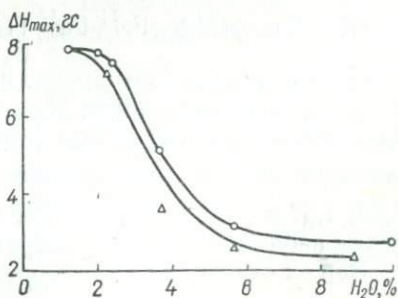


Рис. 6. Зависимость максимального дублетного расщепления спектра ПМР от содержания воды в гидробиотите:

○, △ — кривые дегидратации и регидратации соответственно.

Дублетное расщепление сохраняется; 2) при $120 \div 180^\circ \text{C}$ влажность уменьшается с 8 до 2%. Наблюдается почти линейное увеличение расщепления с уменьшением количества воды; 3) при $180 \div 500^\circ \text{C}$ — содержание воды $2 \div 0\%$. Дублетное расщепление не зависит от влажности.

На рис. 7 пунктирными линиями показано уменьшение интенсивности узкого дублета и рост интенсивности широкого дублета при повышении температуры.

Дальнейшее нагревание с повышением температуры приводит к уменьшению интенсивности широкого дублета. Спектры ПМР,

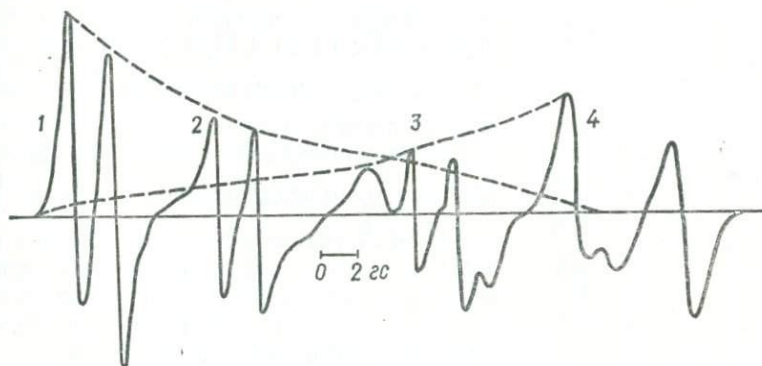


Рис. 7. Спектры ПМР, записанные при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$) гидробиотита:

1 — 20, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 90. Пунктирными линиями показаны изменения интенсивностей различных компонент спектров.

записанные при нагревании, наглядно иллюстрируют «замораживание» степеней свободы межслоевой воды.

Скорее всего увеличение дублетного расщепления спектров ПМР молекул воды при нагревании (табл. 3) вызвано тем, что уменьшение количества межслоевой воды нарушает взаимную диффузию молекул между гидратными оболочками и приводит к более жесткой локализации молекул воды вокруг ионов Mg^{2+} .

По-видимому, увеличение ΔH при дегидратации связано с изменением ориентации ($p-p$) вектора молекул воды. Соответствующее изменение угла γ должно охватывать интервал от 60 до 35° . Наличие трех областей на кривой зависимости ΔH_{max} от температуры (рис. 6) согласуется с рентгеноструктурными исследованиями [39], где выделяется три фазы, возникающие при дегидратации нормального вермикулита: $\frac{d}{n} = 14,56$ и $13,82 \text{ \AA}$ (последняя содержит двойные слои межслоевой воды с иным расположением молекул, чем в решетке с $14,36 \text{ \AA}$), $\frac{d}{n} = 11,59 \text{ \AA}$ (единичные слои молекул воды чередуются с силикатными слоями) и наконец $\frac{d}{n} = 9,02 \text{ \AA}$ (исключена вся межслоевая вода).

Начиная с полностью гидратированной 14,81 Å фазы, содержащей около 16 молекул воды на катион, с удалением воды постепенно сжимается решетка вдоль оси *c* без горизонтального смещения силикатных слоев относительно друг друга. Во время этой начальной стадии дегидратации постепенное появление вакантных мест приводит к смещению молекул воды из правильных гексагональных положений и нарушению решетки.

Таблица 3
Максимальное
расщепление спектра
ПМР гидробиотита

<i>t</i> , °C	Узкий дублет ($\Delta H_{\max} \pm 0,1$), гс	Широкий дублет ($\Delta H_{\max} \pm 0,2$), гс
20	2,7	—
60	2,8	4,0
70	2,7	5,0
74	3,1	5,3
90	—	7,3
104	—	8,0
110	—	8,0
140	—	8,0

Базальное расстояние 14,36 Å не сокращается при уменьшении количества молекул воды с 12 до 9. При $n = 9$ происходит резкое сокращение решетки до $\frac{d}{n} = 13,82$ Å, в связи с чем изменяется последовательность наложения силикатных слоев. В работе [39] высказано предположение, что при $\frac{d}{n} = 13,82$ Å катионы смещены от своих нормальных положений и имеют менее совершенное октаэдрическое окружение, состоящее из 3 молекул воды и 3 атомов кислорода поверхности силикатного слоя.

Дальнейшее резкое сжатие структуры вермикулита до 11,59 Å (одинарный слой молекул воды) происходит при уменьшении количества молекул воды на катион с 8 до 1.

Межплоскостное расстояние не изменяется до тех пор, пока остается около 3 молекул воды на катион. На последней стадии дегидра-

Таблица 4
Межплоскостные расстояния (в Å) для обменных форм вермикулита [39]

<i>t</i> , °C	Межслоевой катион						
	Mg	Ca	Ba	H	Li	Na	K
Комнатная	14,3	15,1	12,6	14,3	12,6	12,6	10,4
170	11,8	11,8	10,3	—	11,0	10,3	10,5
250	10,1	10,1	10,3	10,1	10,3	10,1	10,4
410	10,0	10,0	10,1	—	9,7	10,0	10,4
610	9,4	9,6	10,1	—	9,4	—	10,4

тации отдельные молекулы воды в результате сближения силикатных слоев у краев могут быть зажаты в межслоевом пространстве.

Сопоставляя данные рентгеноструктурного анализа (табл. 4) и ПМР, можно сказать, что удаление примерно половины межслоевой воды приводит к усилению связи молекул воды с обменным катионом в октаэдрическом комплексе Mg (H₂O)₆ и взаимная диффузия

между различными комплексами ослаблена. На спектрах ПМР это выражается в появлении широкого дублета с $\Delta H \approx 5$ эс, а на рентгенограмме — фазы 13,82 Å. Дальнейшая дегидратация приводит к увеличению максимального дублетного расщепления спектра ПМР до 8 эс и сокращения решетки до 11,59 Å. Эта стадия дегидратации приводит к однослойному расположению молекул воды, как в Na-монтмориллоните, так как максимальные дублетные расщепления молекул воды в вермикулите при температуре 513° К и в монтмориллоните при температуре 77° К практически одинаковы. Можно предположить, что оставшаяся вода лишена заметной подвижности. Представляет интерес, что повышение температуры не приводит к превращению дублета в синглет, как в случае монтмориллонита, а лишь к уменьшению его интенсивности с сохранением формы спектра. Рассмотрим роль воды в процессе «вспучивания» гидробиотитов, явления, характерного для смешанослойных гидрослюд. Наиболее распространены представления [39], согласно которым вспучивание вермикулита связано с «вскипанием» воды при быстром нагревании и «ступенчатым» удалением двухслойной гидратной оболочки магния.

Для обр. 2 и 1 температуры «вспучивания» равны 380 и 435° С соответственно. Эти величины согласуются с данными динамического расширения при отжиге (рис. 8) и термического анализа.

Оказывается, что в области интенсивного расширения не наблюдается заметных изменений в параметрах спектров ПМР гидробиотитов и вермикулитов. Это, по-видимому, указывает на отсутствие прямой связи между процессами дегидратации и вспучивания. Заметного изменения количества гидроксильных групп вблизи температуры вспучивания также не обнаружено.

По интегральным интенсивностям линий ПМР межслоевой воды определено ее содержание до и после вспучивания у образца, предварительно прогретого до температуры 300° С. Оказалось, что выделившаяся в процессе вспучивания вода составляет 0,27% общего веса образца. После вспучивания выделилось 0,24% веса образца воды (при $t = 500^\circ \text{C}$).

Таким образом, нет необходимости механизма вспучивания связывать с содержанием больших количеств воды в межслоевом пространстве минерала. Поскольку вспучивание происходит при $t = 400^\circ \text{C}$, можно предполагать, что при этом образуется кислота Бренстеда [44] в результате диссоциации молекул воды. Возникшие при этом

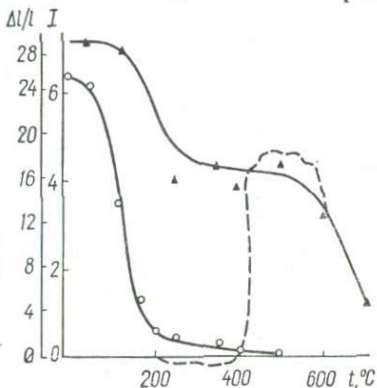


Рис. 8. Кривые дегидратации (○ — гидробиотита и △ — вермикулита). Пунктирная линия — термическое расширение гидробиотита (для вермикулита — аналогичное).

ОН-группы могут нейтрализовать заряд межслоевых катионов и ослабить связь слоев между собой.

Значительную информацию о состоянии воды дают температурные зависимости спектров (рис. 9). Понижение температуры гидро-

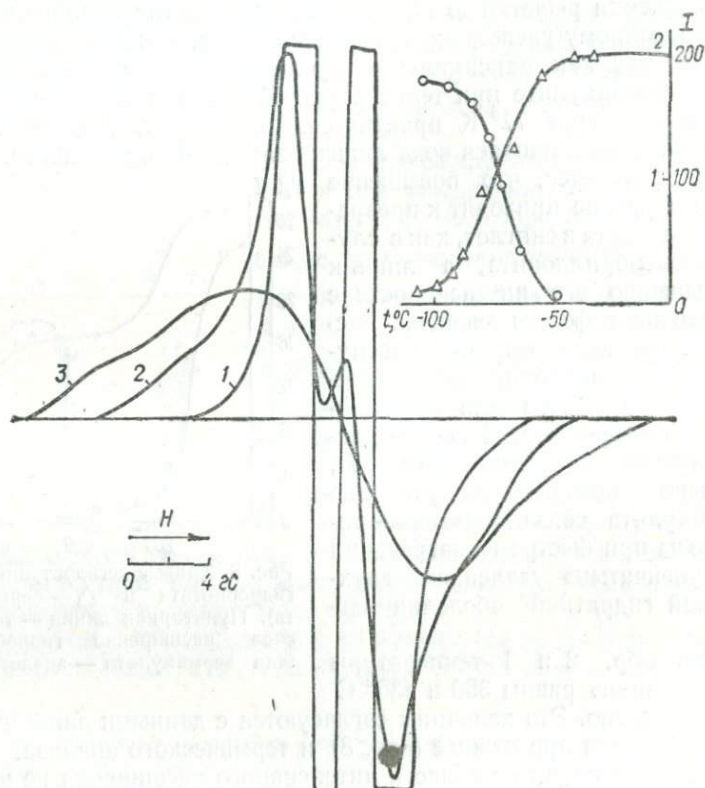


Рис. 9. Относительные изменения интенсивностей компонент (О — широкий и Δ — узкий) спектра ПМР гидробиотита в зависимости от температуры (в $^{\circ}\text{C}$):

1 — 20; 2 — -90; 3 — -196.

биотита вплоть до 223°K существенно не изменяет спектр ПМР. При дальнейшем понижении температуры в спектре, кроме узкого дублета, появляется более широкий дублет. В температурном интервале $223 \div 173^{\circ}\text{K}$ происходит уменьшение интенсивности узкого и увеличение интенсивности широкого дублетов. Причем максимальные расщепления этих дублетов и характер угловых зависимостей не изменяются. Угловые зависимости дублетных расщеплений описываются функцией типа (35) [10], но при других γ . Отчетливо проявляется увеличение межмолекулярного вклада в локальное поле с понижением температуры (уширяются компоненты дублета до полного смазывания спектров).

Условия наблюдения широкого компонента спектра значительно хуже, чем узкого, поэтому значения относительных интенсивностей для широкого дублета определены с меньшей точностью, чем узкого. Зависимости, приведенные на рис. 9, отражают, на наш взгляд, следующую картину. При достаточно высоких температурах (выше 223°K) из-за интенсивной диффузии молекул межслоевой воды межслоевые катионы не играют существенной роли в их координации. Понижение температуры приводит к затруднению диффузии и, по-видимому, к координации молекул воды вокруг катионов. Существует температурная область, в которой можно разделить наблюдать спектры молекул первой и второй координационных сфер. Из кривых рис. 9 следует, что такой областью является температурный интервал $203 \div 173^\circ \text{K}$.

В этом интервале начинается торможение движения молекул вблизи катиона и заметно уменьшается обмен молекул между первой и второй гидратными оболочками.

Полагая, что при $T = 203^\circ \text{K}$ происходит стабилизация межслоевого комплекса $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$, можно оценить энергию активации этого процесса по приближенной формуле (37). Эта величина $7,3 \text{ ккал/моль}$, близкая к энергии водородной связи мостикового типа [45], которая, по-видимому, играет существенную роль в процессах гидратации вермикулитов.

В области температур $173 \div 77^\circ \text{K}$ на спектрах наблюдается широкая, практически не разрешенная линия. В этой области узкого дублета нет (компоненты спектров ПМР молекул первой и второй координационных сфер неразличимы). Межпротонный вектор молекул воды как первой, так и второй сфер изменяет ориентацию при торможении движения, приближаясь к таковой для монтмориллонита. Спектры анизотропны во всем температурном интервале, вплоть до температуры жидкого азота с максимальным расщеплением при $\Theta = \pm 0$.

Из зависимости, изображенной на рис. 10, были рассчитаны энергии активации и времена корреляции вращательного движения молекул межслоевой воды гидробиотита с использованием известного выражения [32]

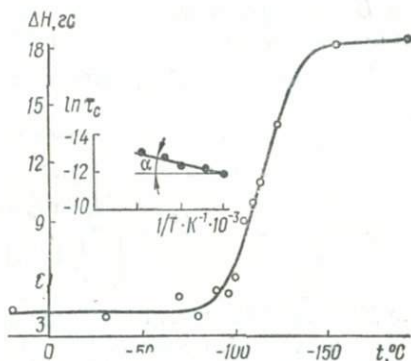


Рис. 10. Зависимость дублетного расщепления спектра ПМР гидробиотита от температуры.

$$(\Delta H)^2 = [(\Delta H_1)^2 - (\Delta H_0)^2] \cdot \frac{4 \ln 2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{\pi}{8 \ln 2} \gamma \Delta H_1 \tau_c \right) + (\Delta H_0)^2, \quad (38)$$

где ΔH_0 — ширина линии при высоких температурах, ΔH_1 — ширина линии в низкотемпературной области, τ_c — время корреляции.

Эта формула справедлива, если выполняется условие $\nu_c \approx \delta\nu$, т. е. в переходной области. Из этой формулы определяем τ_c ,

$$\tau_c = \frac{\operatorname{tg} \left[\frac{(\Delta H)^2 - 16,8}{280} \right]}{1,51 \cdot 10^4 \cdot \Delta H} \text{ сек.} \quad (39)$$

С другой стороны,

$$\tau_c = \tau_0 \cdot e^{U/kT}, \quad (40)$$

где U — энергия активации, τ_0 — время корреляции при низкой температуре, k — постоянная Больцмана.

Логарифмируя (40), получим $\ln \tau_c = \frac{U}{k} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln \tau_0$. По этой формуле строится зависимость $\ln \tau_c$ от $\frac{1}{T}$, а величина энергии активации определяется по формуле

$$U = \frac{K (\ln \tau'_c - \ln \tau''_c)}{\left[\left(\frac{1}{T} \right)' - \left(\frac{1}{T} \right)'' \right]} = K \operatorname{tg} \alpha, \quad (41)$$

где K — коэффициент пропорциональности, т. е. определяется углом наклона прямой, приведенной на рис. 10. Подставляя в (41) найденные величины, получим $U_1 = 6,3$ ккал/моль.

Величину энергии активации можно определить и по приближенной формуле $U_1 = 37 T_n = 5,9$ ккал/моль. Полученное расхождение незначительно, что указывает на то, что для примерных оценок можно использовать приближенную формулу. Для этого необходимо определить температуру перехода какого-либо механизма движения молекул. Эти вопросы подробно рассмотрены в работе [32].

Спектры ПМР вермикулитов

Как в гидробиотите, при комнатной температуре в спектрах ПМР вермикулита отчетливо проявляется узкий дублет. Явления, характерные для гидробиотитов, присущи и вермикулитам (при равенстве количества воды в них), поэтому отметим лишь следующее. Поскольку экспериментально наблюдать два дублета трудно из-за сложной анизотропной линии структурных ОН-групп большой интенсивности, проведено разделение компонент спектра графическим вычитанием линии ОН-групп из суммарного спектра (см. рис. 5, обр. 1). Спектры ПМР вермикулитов других месторождений (Ковдорского, Булдымского, Африканского) аналогичны описанным выше. Влияние октаэдрических парамагнитных катионов на спектр ПМР межслоевой воды как в гидробиотите, так и вермикулите проявляется в том, что дублет воды смещен от H_0 , а анизотропия этого смещения описывается функцией типа (29). Помимо перечисленных

образцов, были записаны спектры ПМР поликристаллических обменных форм ковдорского вермикулита. Из табл. 5 видно, что в вермикулитах обменные катионы не оказывают существенного влияния на состояние воды. Отметим, что спектры были записаны для образцов в воздушно-сухом состоянии. Ширины линий указывают на

Таблица 5

Ширины линий ПМР воды, адсорбированной различными вермикулитами

Обменные формы	$(\Delta H \pm 0,2),$ сг	$\Delta H, \text{ сг [46]}$	Обменные формы	$(\Delta H \pm 0,2),$ сг	$\Delta H, \text{ сг [46]}$
Na ⁺	3,3	—	Cu ²⁺	3,3	2,7
Ca ²⁺	2,8	2,5	Co ²⁺	3,3	1,9
Mg ²⁺	3,0	2,8	Cr ³⁺	3,3	—
Ba ²⁺	2,3	—	Al ³⁺	2,3	—
Zn ²⁺	3,5	2,9			

сильное межмолекулярное взаимодействие между молекулами воды в вермикулитах, подвижность которых ограничена.

Таким образом, при нормальных условиях состояние воды в вермикулите в основном определяется взаимодействием с поверхностью алюмосиликатного слоя. Влияние межслоевого катиона проявляется лишь при пониженных температурах и малых влажностях.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СЛЮДАХ

ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Структура гидроксильных сеток слюд исследовалась в ряде работ методом ИК-спектроскопии. Согласно [47, 25], в триоктаэдрических структурах (флогопит) ОН-связи направлены перпендикулярно слою, а в диоктаэдрических структурах (мусковит) — наклонно. В связи с тем, что ориентация гидроксидов имеет существенное значение для интерпретации данных других методов по глинистым минералам и железистым слюдам, в данной работе проведено изучение спектров ПМР гидроксильных групп типичных триоктаэдрических и диоктаэдрических структур.

Т а б л и ц а 6

Вторые моменты слоистых минералов

Минерал	M_2 эксп. гс ²	M_2 расч. гс ²	ΔH , гс
Тальк	0,50	0,61	0,72
Пирофиллит	3,15	2,83	2,8

В качестве диоктаэдрических структур были взяты пирофиллит (збранковский) и мусковит, а в качестве триоктаэдрических — тальк и флогопит. Тальк и мусковит не содержали заметных количеств железа, а в использованных образцах пирофиллита и флогопита количество железа не превышало 1%. Химические анализы пирофиллита рассмотрены в работе [30]. Спектры поликристаллических образцов талька и пирофиллита представляют собой одиночные линии. Ширины линий и величины вторых моментов сведены в табл. 6. Из величин вторых моментов в предположении равномерного распределения можно примерно оценить межпротонные расстояния в гидроксильных сетках этих минералов. При вычислении второго момента исходили из того, что ОН поляризованы параллельно октаэдрическому слою в тальке и направлены на пустоту в пирофиллите [48].

Величины моментов определяем по формуле

$$M_2 = 358,1 \sum \frac{1}{r^6}, \quad (42)$$

где r — в Å, M_2 — в гс²,

M_2 зависит от r , а последний — от угла наклона ОН по отношению к кристаллографическим осям. Зная $M_{2\text{эксп}}$, можно подобрать ориентацию ОН относительно кристаллографических осей, при которой M_2 и $M_{2\text{эксп}}$ совпадают (рис. 11).

Спектры флогопита и мусковита записывались как от поликристаллов, так и от монокристаллов. Прежде всего обращает на себя внимание хорошо разрешенный двухкомпонентный спектр

мусковита при $\Theta = 0$ (рис. 12). В спектре флогопита также две компоненты — узкая и широкая. Из рис. 13, 14 видно, что узкие линии имеют максимальные значения моментов при $\Theta = 90$, в то время как широкие — при $\Theta = 0$. Степень анизотропии $\alpha = \frac{M_{2\Theta=0}}{M_{2\Theta=90}}$ для узкой и широкой линии флогопита составляет примерно 1,2, а для широкой линии мусковита это отношение приближается к 2. Этот параметр можно использовать при выборе структурных моделей, так как для

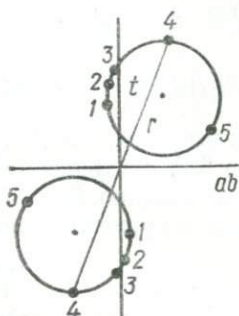


Рис. 11. Схема поляризации ОН-групп в слоистых алюмосиликатах (· — центр атома кислорода, ● — протон): 1, 4 — мусковите; 2, 4 — флогопите, вермикулите; 3 — тальке, На — монтмориллоните; 4, 5 — биотите, цинивальдите, гидробиотите; 5 — пиррофиллите.

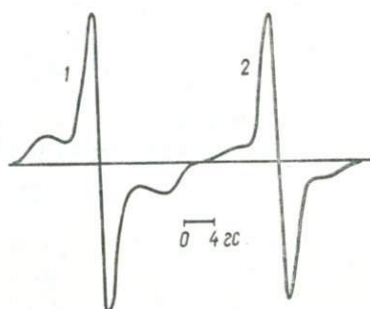


Рис. 12. Спектры ПМР мусковита (1) и флогопита (2).

одного диполя $\alpha = 4$, а для изотропного спектра — 1.

Из двухкомпонентности спектров ПМР вытекает наличие двух структурно-эквивалентных положений ОН-групп с различным взаимным расположением протонов. Спектры ПМР талька и пиррофиллита — одиночные линии. Это значит, что в каждом из этих минералов протоны занимают эквивалентные структурные позиции. Однако структурные сетки, образуемые протонами в тальке и пиррофиллите, несколько различны. Причиной неэквивалентности гидроксильных групп в мусковите и флогопите является, по-видимому, наличие алюминия в тетраэдрических позициях.

Учет наличия ионов алюминия в тетраэдрах делает вероятными ориентации гидроксильных групп в структуре, приведенные на рис. 11. ОН-векторы верхних и нижних гидроксильных групп направлены на тетраэдры, в которых находится алюминий. При этом образуется два типа расстояний Н—Н с различными углами наклона t_{jk} в зависимости от замещений в октаэдрических позициях (t_{jk} — угол наклона r_{jk} относительно перпендикуляра к плоскости). Неэквивалентные структурные позиции ОН-групп могут возникнуть только при упорядоченном распределении ионов алюминия в тетраэдрах, в противном случае гидроксильные группы не различимы.

Для структуры слюды известное выражение для второго момента (22) преобразуется следующим образом: совмещают ось z с

перпендикуляром к плоскости [001], а оси x и y располагают в самой плоскости; вводят Θ — угол между перпендикуляром к плоскости спайности и внешним полем H_0 . Окончательное выражение для второго момента слоистой структуры получаем после усреднения по азимутальному углу и подстановки известных величин

$$M_2 = 870 \sum_{j \neq k} \frac{1}{r_{jk}^6} \left[9 \left(\frac{21}{32} \sin^4 \Theta \cdot \sin^4 t_{jk} + 3 \sin^2 \Theta \cdot \sin^2 t_{jk} \cdot \cos^2 \Theta \cdot \cos^2 t_{jk} + \cos^4 \Theta \cdot \cos^4 t_{jk} \right) - 6 \left(\frac{1}{2} \sin^2 \Theta \cdot \sin^2 t_{jk} + \cos^2 \Theta \cdot \cos^2 t_{jk} \right) + 1 \right]. \quad (43)$$

Для идеальной структуры слюды на ЭВМ были вычислены возможные значения M_2 для t_{jk} от 0 до 90° и r_{jk} от 2 до 5 Å с интервалами 5° и 0,1 Å соответственно. Из полученного множества угловых зави-

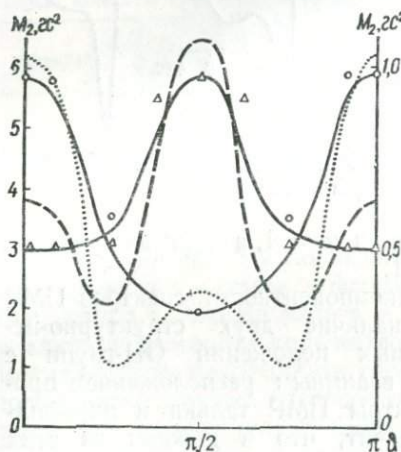


Рис. 13. Угловые зависимости вторых моментов линий ПМР флогопита (экспериментальных:

○ — широкой, △ — узкой; вычисленных: — широкой, — — — — узкой).

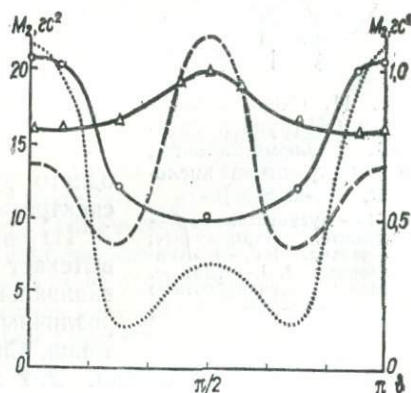


Рис. 14. Угловые зависимости вторых моментов линий ПМР мусковита (экспериментальных:

○ — широкой, △ — узкой; вычисленных: — широкой, — — — — узкой).

симостей M_2 выбраны те, которые по величине момента и параметру α ближе всего соответствуют экспериментальным (см. рис. 13, 14).

Хотя совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей не полное, есть основания полагать, что ориентации ОН-связей для мусковитов и флогопитов выбраны корректно. Здесь необходимо учитывать, что погрешность экспериментально определяемых значений вторых моментов достигает 20%.

Поэтому при выборе моделей использованы качественные характеристики спектров: двухкомпонентность их ширины и угловые зависимости. Две компоненты спектра вещества с известной структурой и составом прямо указывают на наличие структурно неэкви-

валентных ядер или групп ядер. Кроме того, достаточно хорошим подтверждением неэквивалентности этих ядер являются максимальные значения вторых моментов линий и до некоторой степени их угловые зависимости. Имея такие экспериментальные данные и сравнивая их с общепринятыми представлениями о поляризации гидроксильных в слюдах, можно выбрать ориентации, объясняющие спектры ПМР, не противоречащие общепринятым представлениям и уточняющие их.

ИК-спектры изученного флогопита, как и у У. А. Басета [47], анизотропны. При направлении луча поляризованного света перпендикулярно слою поглощение слабое, но при увеличении наклона растет. При этом линия расщепляется по крайней мере на две компоненты разной интенсивности, что свидетельствует о существовании такого же количества различных ориентаций ОН-связи.

Исходя из приведенных моделей, проанализируем спектры гидроксильных групп Na-монтмориллонита (пыжевский). Известно, что Na-форма хорошо образует пленки, которые сохраняют свою форму и после удаления межслоевой воды.

Это расширяет возможности ПМР в данном случае. Существенно, что спектр ОН-групп монтмориллонита состоит из одной линии (рис. 15), а значит обусловлен структурно эквивалентными протонами. Эта эквивалентность возникает из-за того, что для монтмориллонита характерно отсутствие алюминия в тетраэдрах. Из анизотропии второго момента и ширины линии следует, что поляризация ОН-связи отлична от таковой для пиррофиллита, мусковита и флогопита. Эти отличия связаны, по-видимому, с тем, что ионы Mg^{2+} в октаэдрах и межслоевые катионы в углублениях кремнекислородной поверхности приводят к поляризации ОН-связи под углом к плоскости [001]. Из анализа анизотропии и величины второго момента спектра ПМР Na-монтмориллонита следует, что угол наклона ОН-связи по отношению к плоскости [001] (рис. 11) равен примерно 40° .

В вермикулите, где есть ионы алюминия в тетраэдрах, снова наблюдаются анизотропные двухкомпонентные спектры гидроксильных.

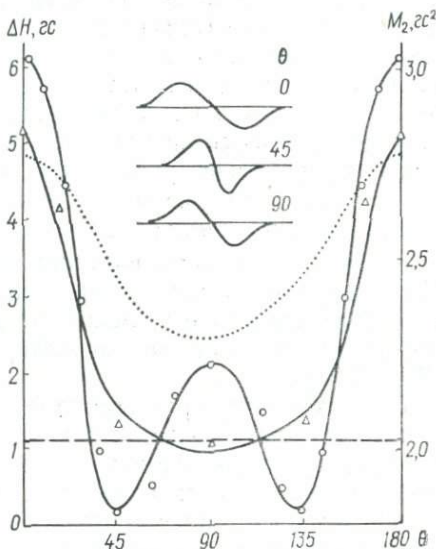


Рис. 15. Спектры ПМР ОН-групп и угловые зависимости M_2 (Δ) и ΔH (\circ) Na-монтмориллонита: — — — — — M_2 для поликристалла, — вычисленная анизотропия M_2 .

Результаты анализов спектров ПМР ди- и триоктаэдрических структур показали, что ориентация ОН-связи прежде всего определяется замещениями в тетраэдрах. Такие замещения приводят к появлению двух сеток гидроксильных с различной поляризацией ОН-связей и различными межпротонными расстояниями в группе $(\text{OH})_2$. В триоктаэдрических структурах различие между параметрами спектров ПМР гидроксильных групп меньше, чем в диоктаэдрических. Анализ угловых зависимостей и величин вторых моментов флюоропита и мусковита показал, что направление ОН-связи в флюоропите и мусковите для первого типа гидроксильных групп почти совпадает с перпендикуляром к плоскости спайности, а для второго типа гидроксильных групп направление ОН-связи может быть параллельным плоскости спайности. Графическое разделение спектров позволило установить, что количество гидроксильных групп каждого типа в отдельности примерно одинаково, а их суммарное количество соответствует формульному. Концепция о заметном влиянии замещений в тетраэдрах Si^{4+} на Al подтверждается спектрами талька, пирофиллита и монтмориллонита. Для минералов с малым количеством алюминия в тетраэдрах или не содержащих его характерны однокомпонентные спектры ПМР ОН-групп.

Наиболее четкое разделение спектров структурно неэквивалентных протонов наблюдается при отношении количества ионов кремния к количеству ионов алюминия в тетраэдрах, близком к 3. Значительные отклонения этого отношения в ту или другую сторону ослабляют тот или другой компонент спектра. К такому же эффекту может привести и неупорядоченное распределение ионов алюминия в тетраэдрах.

Расчеты вторых моментов линий ПМР проведены при значениях параметров решетки, принятых для идеальных решеток слюд (расстояние между центрами ОН-групп равно 2,76 Å [49]. В работе [50] эта величина равна 2,44 Å. Такое изменение расстояния между центрами резонирующих ядер привело бы к существенному различию в значениях вторых моментов. Для ОН-групп это приводит лишь к увеличению угла наклона ОН-связи по отношению к плоскости спайности. Биотиты, гидробиотиты, вермикулиты и циннвальдиты содержат значительное количество железа. В этом случае анализ данных ПМР должен проводиться с учетом дополнительных магнитных взаимодействий.

Для таких систем спин-гамма-гамильтониан ядерного момента без учета ядерных диполь-дипольных взаимодействий можно записать в виде [2]

$$H = -\gamma \hbar I H_0 + \sum \gamma \hbar I g \beta S \frac{3 \cos^2 \varphi_j - 1}{r_j^3} + \sum I A_j S_j, \quad (44)$$

где γ — гиромагнитное отношение ядра, S_j — оператор спина парамагнитного иона, g — электронный g -фактор, I — оператор ядерного спина, φ — угол между направлением r_j и H_0 , A_j — константа СТВ. Первый член в гамма-гамильтониане описывает взаимодействие ядер-

ного магнитного момента с внешним полем. Второй член — диполь-дипольное взаимодействие ядра с магнитными моментами парамагнитных ионов в образце, находящихся на расстоянии r_j от рассматриваемого ядра.

Суммирование производится по всем парамагнитным ионам образца.

Третий член гамильтониана соответствует сверхтонкому взаимодействию данного ядра с парамагнитными ионами.

Обычно [4] выражение для $H_{\text{д}}$ (в дальнейшем будет обозначаться $H_{\text{лок}}$) записывается в виде

$$H_{\text{лок}} = -\frac{\mu_{\text{ион}}^2 H}{3kT r^3} (3 \cos^2 \Phi - 1), \quad (45)$$

где Φ — угол между r и H . В атомных единицах выражение (45) для иона Fe^{3+} приобретает вид

$$H_{\text{лок}} = -\frac{49H}{2Tr^3} (1 - 3 \cos^2 \Phi), \quad (46)$$

где T — абсолютная температура. Выразив Φ через Θ (угол между H и перпендикуляром к плоскости спайности) и φ (азимут H в этой плоскости), получим в зависимости от количества парамагнитных ионов n в октаэдрических позициях, приходящихся на одну ОН-группу,

$$H_{\text{лок}} = -\frac{147H}{2Tr^3} (1 - 3\kappa^2) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta\right), \quad n = 3; \quad (47)$$

$$H_{\text{лок}} = -\frac{49H}{Tr^3} \left[1 - 3\kappa^2 \cos^2 \Theta - \frac{3}{4} (1 - \kappa^2) \times \right. \\ \left. \times \sin^2 \Theta (1 + 2 \sin^2 \varphi) - 3\kappa \sqrt{1 - \kappa^2} \cdot \sin \Theta \cdot \cos \Theta \cdot \cos \varphi \right], \quad n = 2; \quad (48)$$

$$H_{\text{лок}} = -\frac{49H}{2Tr^3} [1 - 3\kappa^2 \cos^2 \Theta \cdot 3(1 - \kappa^2) \times \\ \times \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \varphi + 6\kappa \sqrt{1 - \kappa^2} \cos \Theta \cdot \sin \Theta \cdot \sin \varphi], \quad n = 1. \quad (49)$$

Усреднение (48) и (49) по φ приводит к выражениям

$$H_{\text{лок}} = -\frac{49H}{Tr^3} (1 - 3\kappa^2) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta\right), \quad n = 2; \quad (50)$$

$$H_{\text{лок}} = -\frac{49H}{2Tr^3} (1 - 3\kappa^2) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta\right), \quad n = 1. \quad (51)$$

Величина $\kappa = \frac{h}{r}$, где h — расстояние до резонирующих ядер по нормали к плоскости, в которой расположены октаэдрические катионы. Для Fe^{2+} формулы (47—51) умножаются на 0,7. В слюдах в принципе могут встречаться все три ситуации в зависимости от степени железистости, но анализировать спектры ПМР с таких позиций трудно, так как в реальных образцах наблюдаются большие изменения состава. В частности, магний флогопита в биотите замещается

закисным железом, а также трехвалентными ионами (Fe, Al) и даже Ti. В связи с этим количество ионов в октаэдрических положениях часто меньше возможных 3 ионов на формульную единицу, однако их редко меньше 2,5 [42]. Согласно [51, 52], в кристаллической структуре биотитов могут находиться как диоктаэдрические, так и триоктаэдрические слои в различных соотношениях, давая любой промежуточный состав. Кроме того, У. А. Дир [53] считает, что с увеличением содержания трехвалентных ионов и отношения $\frac{Fe^{2+}}{Mg}$ количество вакантных позиций в октаэдрическом слое возрастает. Для определения наиболее вероятного магнитного окружения удобно характеризовать степень железистости величинами $f_D = \frac{Fe^{3+}}{Al}$ и $f_T = \frac{Fe^{2+}}{Mg}$ ди- и триоктаэдрического мотива соответственно. Значения f_D и f_T при различных n приведены на рис. 16. Спектры железистых слюдов значительно сложнее, чем диамагнитных (рис. 17, 18). Использование моделей ориентаций ОН-групп, полученных при анализе

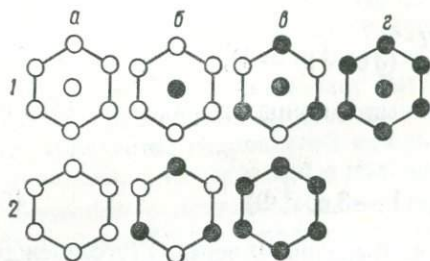


Рис. 16. Схема заполнения октаэдрических позиций в слое (○ — Mg, Al; ● — Fe²⁺, Fe³⁺):

1 — триоктаэдрической: а) $f_T = 0$, $n = 0$; б) $f_T = 0,5$, $n = 1$; в) $f_T = 2$, $n = 2$; г) $f_T = \infty$, $n = 3$; 2 — диоктаэдрической: а) $f_D = 0$, $n = 0$; б) $f_D = 1$, $n = 1$; в) $f_D = \infty$, $n = 2$.

спектров флогопита и мусковита, здесь неэффективно, поэтому проанализированы угловые зависимости сдвигов ПМР ОН-групп при различных их ориентациях в структуре биотита. Отбор расчетных кривых, совпадающих с наблюдаемыми, экспериментально позволяет соотнести параметры спектров с особенностями структуры минералов. В расчетах с использованием (47—51) необходимо знать расстояние Fe — ОН (мы брали 2,08 Å) [49], длину ОН-связи (0,98 Å) и ориентацию ОН относительно кристаллографических осей (определялась выбором кривых, совпадающих с экспериментальными).

Предположение о наличии октаэдрических вакансий в биотитах промежуточного состава подтверждается спектрами ПМР и сдвигами линий. В спектре биотита (обр. 3) с большим содержанием трехвалентных катионов Al и Fe наблюдается линия, сдвинутая в большие поля при $\Theta = 0$, однако такой линии в спектре биотита (обр. 4), содержащем большое количество магния (рис. 17, 18), нет.

Эта линия, по-видимому, обусловлена наличием диоктаэдрического мотива в структуре биотита. Линии, сдвинутые в меньшие поля, мы относим к триоктаэдрическим мотивам с различным n . Из этих анализов можно также заключить, что в диоктаэдрических структурах ОН-связь направлена на вакансию в слое, а в триоктаэдрических — перпендикулярно слою.

Типичным примером диоктаэдрического мотива, по-видимому, можно считать биотитовые слои гидробиотита (см. табл. 2), суммарное количество октаэдрических катионов в котором 2,38. Спектр гидроксильных групп этого минерала состоит из одной асимметричной линии (см. рис. 5), сдвинутой в сторону больших полей. Величина сдвига и его угловая зависимость согласуются с теоретически рассчитанными для диоктаэдрического мотива с $n = 2$. Асимметрия связана с наложением линии низкожелезистых вермикулитовых слоев. В отличие от гидробиотита спектр ПМР вермикулита (см. рис. 5) состоит из двух слабо анизотропных линий и по своим параметрам близок к спектру флогопита. По-видимому, ориентация ОН-связей в вермикулите примерно такая же, как и в флогопите.

К железистым слюдам относятся также литиевые слюды

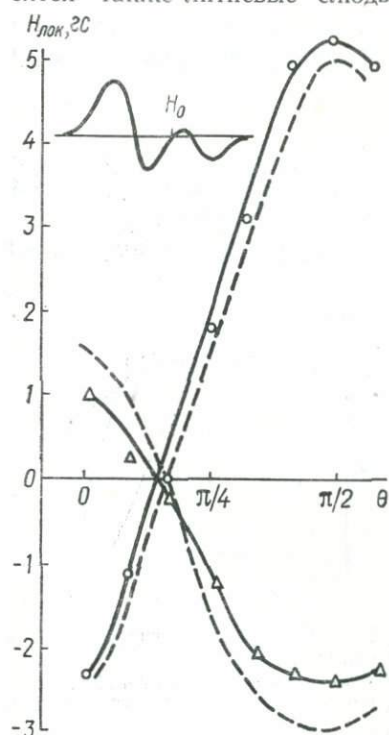


Рис. 17. Экспериментальные (—) и рассчитанные (---) сдвиги ПМР биотита (обр. 3).

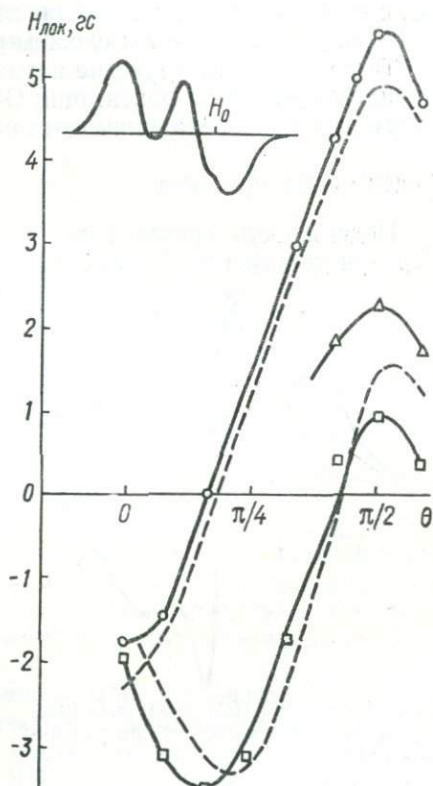


Рис. 18. Экспериментальные (—) и рассчитанные (---) сдвиги ПМР биотита (обр. 4).

(циннвальдиты). Магнитная структура этих слюд, как и биотитов, в основном определяется содержанием железа (см. табл. 8). Спектры ПМР циннвальдитов существенно различны для образцов с содержанием железа больше и меньше 10%. В первом случае спектры ПМР многокомпонентные с явно выраженной анизотропией, а во

втором — ближе к таковым в биотитах с линией, сдвинутой в сторону больших полей при $\Theta = 0$. В биотитах эта линия была отнесена к протонам диоктаэдрических слоев. Таким образом, не исключено, что диоктаэдричность свойственна и некоторым циннвальдитам [42]. Хорошее совпадение рассчитанных сдвигов с экспериментальными наблюдается только для центральной линии. Эта линия, по-видимому, обусловлена протонами ОН-групп с одним парамагнитным соседом — ионом Fe^{2+} и с направлением ОН-связи, перпендикулярным плоскости спайности. Линия в спектре со стороны меньших полей имеет малую интенсивность и наблюдается не при всех углах, но зато величина сдвига для этой линии при $\Theta = 90^\circ$ составляет почти 10 гс , что нельзя объяснить чисто дипольными взаимодействиями. Очевидно, в циннвальдитах, помимо дипольных, есть и контактные взаимодействия, что приводит к сложным угловым зависимостям сдвигов.

Таким образом, изучение параметров этих спектров позволяет, помимо определения ориентации ОН-связей, делать заключения о некоторых кристаллохимических особенностях слоистых структур.

Подвижность протонов

Подвижность протонов гидроксильных групп слоистых структур при достаточно высоких температурах является предметом обсуждения во многих работах. В этом вопросе необходимо уточнить

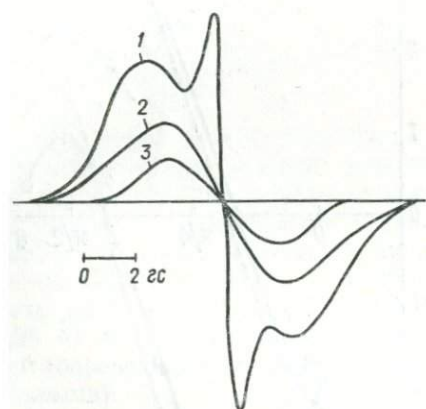


Рис. 19. Спектры ПМР каолинита (месторождение Просьяновское) при различных температурах (в $^\circ\text{C}$):
1 — 20; 2 — 200; 3 — 500.

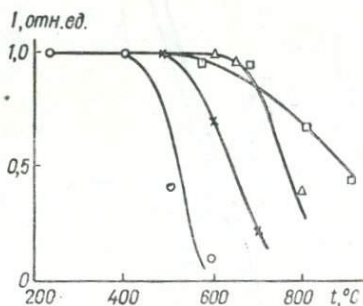


Рис. 20. Кривые дегидроксиляции слюд:
 Δ — мусковита, \square — биотита, \circ — монтмориллонита, \times — вермикулита.

подход. Протон может диффундировать изолированно в так называемом делокализованном состоянии [58] или в составе молекулы воды или ОН-группы. Диффузия делокализованного протона для слюд маловероятна, так как пути диффузии и потенциальные барьеры резко различны для различных типов слюды. В [58] показано, что ОН-группы, повторно введенные в решетку мусковита, занимают то же положение и имеют такую же ориентацию, как и в необработанном

минерале. Кроме того, авторы [59] пришли к выводу, что в дегидроксилированной структуре мусковита атом кислорода может замещать две ОН-группы, локализуясь в промежуточном положении. Структура, предложенная в [60], предполагает трансляцию кислорода в ходе образования безводного мусковита. Поэтому диффузия протона в форме молекул H_2O наиболее вероятна в реакции дегидроксиляции мусковита. Изучение спектров ПМР каолинита при нагревании вплоть до температуры дегидроксиляции (рис. 19) показало, что во всем этом интервале не наблюдается заметных изменений формы и ширины линий ПМР. Это значит, что заметная подвижность протонов гидроксильных групп не возникает вплоть до температуры дегидроксилирования. Кривые дегидроксиляции (рис. 20) согласуются с данными термического анализа слюд [57]. Отметим, что в структурах, содержащих различные протонные сетки, первыми в реакцию дегидроксиляции, как правило, вступают сетки с меньшими межпротонными расстояниями (в спектрах ПМР при нагревании вермикулита и мусковита сначала исчезает широкая линия, а затем узкая).

Фтор

Как отмечалось выше, структура слюды состоит из слоев октаэдров и тетраэдров, соединенных между собой. В вершинах тетраэдров и октаэдров располагаются анионы O^{2-} и (ОН, F). Согласно кристаллохимическим правилам в элементарной ячейке при этом должно содержаться кратное двенадцати число этих атомов: десять ионов O^{2-} и два иона (ОН, F) [42]. Таким образом, в октаэдрах ионы находятся парами, т. е. образуют системы F—F (фтористые слюды) или ОН—ОН (гидроокисные слюды). О взаимном расположении атомов фтора и ОН-групп в решетке слюд экспериментальных данных нет. Это связано с тем, что для рентгеноструктурных методов исследования ионы фтора и ОН-группы практически не различимы. Для ядерного магнитного резонанса это «удобная» задача, поскольку гироманнитные отношения протонов и фтора различны, а параметры спектров ЯМР отражают взаимное расположение исследуемых ядер.

Подобные вопросы с помощью метода ЯМР для некоторых структур уже изучались. Так, в [61] изучено расположение фтора в гидроокисных апатитах. Спектры ЯМР F и H сравнивались со спектрами ЯМР F для фтористых апатитов и ЯМР H для гидроокисных апатитов. Из сопоставления таких данных предложена модель расположения фтора в гидроокисных апатитах. Используя данные о структуре апатита, согласно которым атомы F и ОН-групп расположены по линейным цепочкам вдоль винтообразной оси шестого порядка (C_6), авторы пришли к выводу о наличии в гидроокисных апатитах систем H—F—H и F—H.

Изучение расположения атомов фтора в слюдах методом ЯМР проведено на слюдах типа 1M с различным содержанием парамаг-

нитных ионов (в основном фторсодержащие флогопит и цинвальдиты).

Согласно структуре и данным рентгеновского анализа, в идеальной структуре фторфлогопитов атомы фтора должны находиться в одной плоскости (рис. 21). В слюдах типа 1М плоскости, содержащие атомы фтора, параллельны между собой и составляют прямой угол с плоскостью [001] (рассматриваются только плоскости, содержащие пары F—F, рис 21). В одной из таких плоскостей лежит диагональ прямоугольника, образованного кристаллографическими осями a и b . Плоскости, содержащие атомы фтора, образуют угол α с кристаллографической осью b . Величина угла α зависит от значений a и b (для слюд угол α равен примерно 30°).

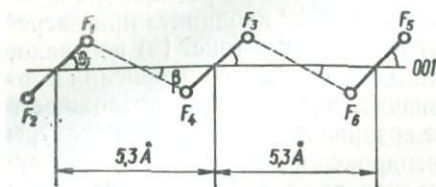


Рис. 21. Расположение атомов фтора в структуре слюд. [001] — плоскость спайности.

Для искусственного фторфлогопита $\alpha = 29^\circ 50'$ ($a = 5,283$, $b = 9,216$) [62].

В структуре слюды атомы фтора образуют пары с расстоянием F—F меньшим, чем расстояния к другим ближайшим ядрам того же

Таблица 7

Максимальное дублетное расщепление (ΔH_{\max}) пар $F_1 - F_4$ при различных значениях Θ_i для идеальных структур фтористых слюд

	$\Delta H_{\max}, \text{гс}$									
	4,3	3,2	2,2	1,58	1,32	1,14	0,96	0,82	0,55	0,37
$\Theta_i, \text{град}$	0	15	30	40	45	50	55	60	75	90

сорта. На рис. 21 такими парами являются $F_1 - F_2$, $F_3 - F_4$, $F_5 - F_6$. Изолированность пар в решетке слюд зависит от угла Θ_i (Θ_i — угол между F—F вектором и плоскостью спайности [001]). Угол Θ_i для идеальной структуры слюды равен примерно 55° .

Оценим вклад окружения в диполь-дипольное взаимодействие системы $F_3 - F_4$ в зависимости от угла Θ_i . Данные табл. 7 получены при $r_{F-F} = 2,66 \text{ \AA}$.

Диполь-дипольное взаимодействие рассчитано отдельно для каждой пары ядер по формуле (10). Например, рассматривались отдельно взаимодействия для пар $F_4 - F_1$, $F_4 - F_2$ и $F_4 - F_5$ (аналогично для ядра F_3).

Из рис. 21 следует, что при $\Theta_i = 0^\circ$ ядра фтора образуют линейную цепочку почти с одинаковым межъядерным расстоянием. В этом случае должна наблюдаться одиночная линия ЯМР F, ширина

которой зависит от угла между приложенным полем H_0 и направлением линейной цепочки, содержащей ядра фтора.

При $\Theta_i = 90^\circ$ рассмотренные пары F—F наиболее изолированы. Для таких пар спектр ЯМР F имеет вид, характерный для двухспиновой системы. В этом случае дублетное расщепление линий ЯМР F описывается выражением (10).

Таблица 8

Химические анализы основных парамагнитных ионов флогопитов и циннвальдитов

Оксид	№ образца								
	5	6	7	8	9	10	11	12	13
MnO	—	1,0	—	0,37	0,38	—	0,16	0,22	0,12
FeO	—	—	9,8	10,22	10,9	13,5	14,22	15,26	19,0
Fe ₂ O ₃	—	—	2,0	1,19	0,29	1,55	5,96	3,69	5,68

Для углов, лежащих в пределах $0^\circ < \Theta_i < 90^\circ$, вид спектра ЯМР F зависит от вклада соседних ядер F.

Основной вклад в диполь-дипольное взаимодействие системы F₃—F₄ дают ядра F₁ и F₆. Вклад остальных ядер, включая не приведенные на рис. 21, в дублетное расщепление систем F—F мал и в дальнейшем учитываться не будет.

Из изложенного следует, что можно определить ориентацию F—F вектора относительно кристаллографических осей в реальных структурах слюд 1М.

Для изучения положения атомов фтора в структуре слюды было отобрано два образца синтетического фторфлогопита. Обр. 5 представлял собой небольшие обломки слюды и содержал парамагнитную примесь Mn в октаэдрических позициях. В спектрах ПМР не обнаружено следов OH-групп.

Спектры ЯМР F обр. 5 и 6 (табл. 8, рис. 22) представляют собой хорошо разрешенные дублеты, характерные для двухспиновой системы.

Максимальное дублетное расщепление наблюдается при вращении образцов вокруг прямой, лежащей в плоскости спайности [001] и составляющей угол примерно 40° с перпендикуляром к плоскости [010]. Это значит, что проекции межъядерного вектора образуют с осью *b* угол примерно 40° . В идеальной структуре атомы фтора локализованы в плоскости, перпендикулярной [001] и составляющей с осью *b* угол примерно 30° . Из экспериментальных данных следует, что атомы фтора не лежат в этой плоскости, а межъядерные векторы

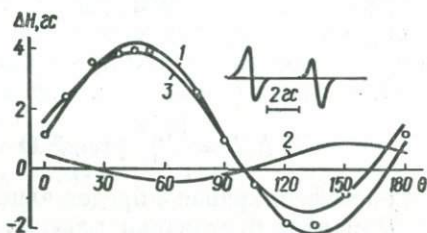


Рис. 22. Рассчитанные угловые зависимости дублетного расщепления линий ЯМР в структуре слюды:

○ — экспериментальные точки (1 — 3 — пояснение в тексте).

систем F—F составляют с осью b угол примерно 40° . Это соответствует большим расстояниям $F_1—F_4$, $F_3—F_6$ (рис. 21) по сравнению с таковыми в идеальной структуре при том же Θ_i . Увеличение указанного расстояния ведет к уменьшению вклада в диполь-дипольное взаимодействие пары $F_3—F_6$ атомов фтора ближайшего окружения. Данные табл. 9 получены с учетом того, что рассмотренные системы не лежат в одной плоскости, а проекции межъядерного вектора составляют угол примерно 40° с осью b .

Из рис. 22 видно, что максимальное дублетное расщепление линий ЯМР F наблюдается при $\Theta_i \approx 50^\circ$. Отсюда следует, что

Таблица 9

Максимальное дублетное расщепление (ΔH_{\max}) пар $F_1—F_4$ при различных значениях Θ_i для идеальных структур фтористых слюд

	ΔH_{\max} , гс									
	3,62	2,73	1,98	1,45	1,15	1,06	0,9	0,79	0,52	0,35
Θ_i , град	0	15	30	40	45	50	55	60	75	90

межъядерные векторы систем F—F в структуре составляют с плоскостью спайности угол $\approx 50^\circ$.

Кривая 1 (рис. 25) рассчитана для пар $F_3—F_4$ (см. рис. 21) и описывается выражением (10) при $\Theta_i \approx 50^\circ$.

Кривая 2 рассчитана для пар $F_1—F_4$, $F_3—F_6$ с учетом того, что проекции межъядерных векторов пар $F_3—F_4$ на плоскость [001] составляют с осью b угол примерно 40° .

Эта кривая описывается следующим выражением:

$$\Delta H = \frac{3\gamma_F h}{r^3} [3 \cos^2(\Theta - 152^\circ) \cos^2 10^\circ - 1]. \quad (52)$$

Расчетная кривая 3 представляет собой сумму кривых 1 и 2.

Для обр. 6 величина максимального дублетного расщепления линий ЯМР F $\Delta H = 3,6$ гс (при $\Theta_i \approx 50^\circ$). Для обр. 5 $\Delta H = 4,2$ гс. Уменьшение дублетного расщепления связано с тем, что в обр. 6 межъядерные векторы F—F не совсем параллельны между собой, а образуют конус с углом раскрытия γ [10]. Наличие конуса, по-видимому, связано с дефектами решетки. Наличие парамагнитных ионов Mn приводит к уширению линии ЯМР F, из-за чего определенные из данных ЯМР расстояния между ядрами F—F могут оказаться заниженными. Наличие ионов Mn четко сказывается на значении второго момента линий ЯМР F. Для поликристаллов величина второго момента M_2 для обр. 6 примерно в 3 раза больше величины M_2 для линий ЯМР F обр. 5.

Спектр ПМР обр. 5 представляет собой широкую линию, угловая зависимость второго момента которой приведена на рис. 23. Отклонение Θ_i от ожидаемого для идеальной структуры (50° , а не 55°)

может быть связано с характерным для слюд искажением вдоль оси c , а отклонение угла между осью b и проекциями межъядерных $F-F$ — векторов (40° , а не 30°) можно объяснить известным разворотом тетраэдров в мусковите на 13° относительно их ориентации в идеальных структурах. Такие развороты, возможно, характерны и для фтор-флогопитов.

Несовпадение экспериментально полученных значений дублетных расщеплений с расчетными (см. рис. 22) может быть свидетельством большей изолированности пар $F-F$ в идеальных структурах, чем предполагается в использованной модели при расчете кривой 3. Согласно правилам Полинга, «общие ребра» октаэдров в реальных структурах должны быть укороченными (уменьшены межъядерные расстояния $F-F$).

Циннвальдит — одна из наиболее редких триоктаэдрических слюд. По своим свойствам сходен с биотитом и подобно последнему встречается в трех полиморфных разновидностях (1М, 3Т, 2М); чаще всего в форме 1М. Кристаллохимическая формула циннвальдитов следующая:

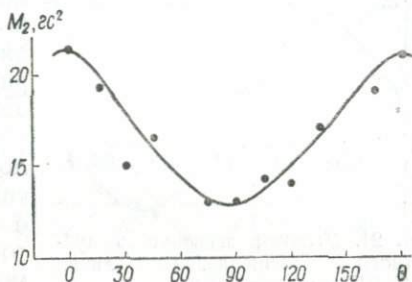
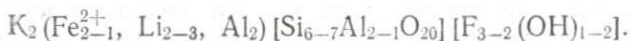


Рис. 23. Угловая зависимость M_2 линий ПМР флогопита (обр. 5).



Для циннвальдита характерны изоморфные замещения Si на Al ; при этом отношение $Si : Al$ обычно превышает $3 : 1$. В октаэдрических позициях Al может замещаться Ti, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn , а в межслоевом пространстве ионы K могут быть частично замещены ионами Na, Ba, Rb и в небольшом количестве Ca . Характерно также значительное замещение OH -групп атомами F . На рентгенограммах некоторых образцов есть рефлексы, наличие которых можно рассматривать как признак некоторой диоктаэдричности циннвальдита. Таких рефлексов не должно быть в идеальной структуре слюды [42]. Для циннвальдитов характерно почти полное отсутствие Mg .

В октаэдрических позициях основными элементами являются ионы Al, Fe^{2+}, Fe^{3+} и Li , которые могут изоморфно замещать друг друга в пропорциях



Вопросы изоморфного замещения в природных слюдах более широко рассматриваются в работах [52, 63—65]. У литиевых слюд, к которым относятся и циннвальдиты, изоморфное замещение OH -групп на фтор связано с содержанием Li . Установлено [63], что в слюдах с увеличением количества лития возрастает и содержание фтора, который изоморфно замещает OH -группы. Так, для лепидолита отношение $Li : F$ примерно равно 1.

В табл. 8 приведены химические анализы парамагнитных ионов образцов, изученных нами методом ЯМР. Это природные циннвальдиты со структурой типа 1М. В структуре природных циннвальдитов основными парамагнитными примесями являются ионы железа, преимущественно Fe^{2+} .

Локальные поля, создаваемые парамагнитными ионами на исследуемых ядрах, могут достигать сотен гаусс. Линии ядерного магнитного резонанса в таких решетках соответственно уширяются, вследствие чего их трудно наблюдать. При концентрациях парамагнитных ионов, характерных для циннвальдитов, из-за обменного вза-

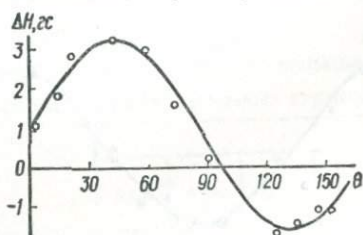


Рис. 24. Угловая зависимость дублетного расщепления линий ЯМР F^{19} в циннвальдите.

модействия между ними возмущение системы ядерных спинов ослабляется и условия наблюдения спектра улучшаются. Здесь следует ожидать сдвигов, соответствующих усредненному по времени значению локальных полей. Если ядерные спины располагаются в позициях с различными локальными полями, то каждому такому положению может соответствовать своя линия и спектр ЯМР может расщепиться. Естественно, что на ширине и расщеплении линий ЯМР сказываются искажения решетки исследуемого образца.

Влияние парамагнитных ионов может привести к тому, что часть информации, содержащейся в спектрах ЯМР, теряется из-за уширения последних. Но часто влияние парамагнитных ионов на спектры ЯМР дает возможность получить дополнительную информацию о состоянии и окружении ядра.

Отобранные нами образцы циннвальдита представляют собой слюды типа 1М. Это позволяет определить угол θ_i наклона пар $F-F$ к плоскости [001]. Принимались меры, чтобы природная спайность слоев в использованных образцах сохранялась по всему объему. Вид спектра ЯМР F в циннвальдитах существенно зависит от количества ионов Fe . При содержании FeO до 11% (обр. 7—9) — это дублет и одиночная линия. Это значит, что по типу магнитного окружения позиции атомов F в структуре циннвальдита можно разделить на две. Для образцов, содержащих больше 11% FeO , разрешение линий ЯМР ухудшается, и уже при 15% наблюдается лишь одна широкая линия ЯМР F .

Из зависимости дублетного расщепления линий ЯМР F от θ видно (рис. 24), что максимальному значению дублетного расщепления ($\Delta H = 3,5$ гс) соответствует $\theta \approx 40-45^\circ$. Наличие одиночной линии ЯМР F в циннвальдите связано, по-видимому, с атомами фтора, принадлежащими системе $F-N$.

Линии ЯМР F для всех образцов анизотропные. Наибольшей ширине линии соответствует угол $\theta = 0^\circ$, а наименьшей — $\theta = 90^\circ$. Для обр. 7,9 при $\theta = 105^\circ$ наблюдается наиболее полное

совпадение двух линий ЯМР F. Меньшая величина дублетного расщепления линий ЯМР F для циннвальдитов при $\Theta = 40^\circ$ ($\Delta H = 3,5$ гс) по сравнению с идеальной структурой ($\Delta H = 4,2$ гс) объясняется теми же причинами, что и для синтетического фторфлогопита (обр. 6). Таким образом, в структуре исследованных образцов циннвальдита межъядерный вектор F—F образует угол

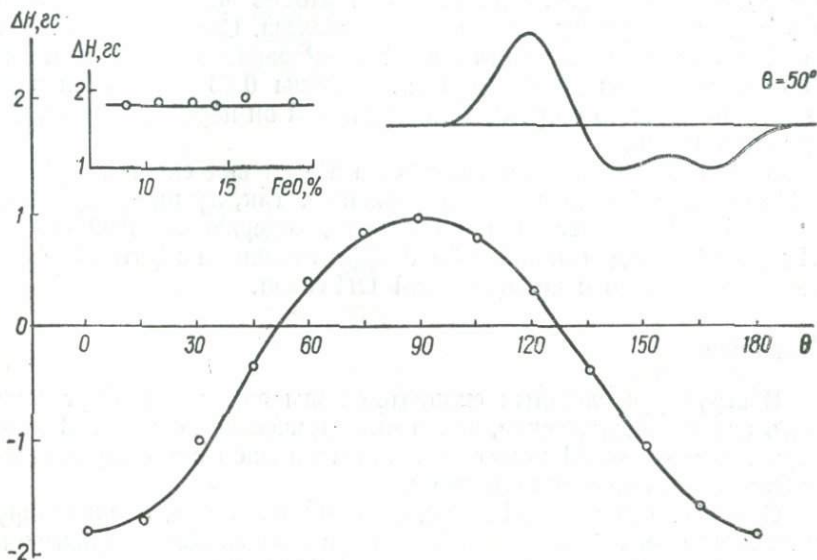


Рис. 25. Производные кривых поглощения, а также расчетные и экспериментальные (O) угловые зависимости сдвига линий ЯМР F¹⁹ в циннвальдите.

$\Theta_i \approx 40-45^\circ$ с плоскостью спайности. Причем межъядерные векторы F—F по всему образцу не строго параллельны между собой, а образуют конус. Это можно объяснить наличием в октаэдрах циннвальдита катионов с различными радиусами.

Для всех образцов циннвальдита наблюдается сдвиг линий ЯМР F. Парамагнитные сдвиги измерялись при вращении образцов как по φ , так и по Θ (φ — угол между внешним полем H_0 и кристаллографической осью a). От значения φ зависит форма линии ЯМР F, но сдвиг остается примерно постоянным (в сторону меньших полей).

Экспериментально наблюдаемая угловая зависимость сдвига линии ЯМР F (точки на рис. 25) хорошо описывается выражением

$$\Delta H = \frac{201,6}{r^3} \left[(1 - 3\kappa^2) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Theta \right) \right]. \quad (53)$$

Здесь $\kappa = \frac{h}{r}$, h — расстояние атомов до плоскости, содержащей ионы железа ($\kappa = 0,38$ при $\Theta_i = 40^\circ$), r — расстояние между атомами F и ионами Fe²⁺. Выражение (53) получено (на рис. 25 сплошная кривая) в предположении, что у ядра есть два парамаг-

нитных соседа Fe^{2+} . Величина этого сдвига при $\Theta = 0^\circ$ от количества FeO практически не зависит, хотя форма и ширина линий ЯМР F изменяются.

Для выяснения природы сдвига, а также наличия дублетного расщепления спектры ЯМР F записывались при различных полях H_0 .

В природных циннвальдитах, содержащих FeO до 11%, существуют два неэквивалентных положения атомов фтора с различным окружением парамагнитными ионами железа. Согласно (53), величина и направление сдвига линий ЯМР зависит от величины κ . В частности, при достижении κ величины 0,58 изменяется знак сдвига спектра: со стороны больших полей он переходит в сторону меньших полей.

Отметим, что влияние количества Fe на вид спектров ЯМР F и H природных циннвальдитов различное. Так, лучшее разрешение линий ПМР получается для образцов, содержащих FeO больше 11%, тогда как для линий ЯМР F эффект влияния обратный. Такое различие связано с поляризацией ОН-связи.

Алюминий

В структуре слоистых силикатов ионы алюминия могут занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции. В некоторых минералах Al может располагаться либо в октаэдрических, либо в тетраэдрических позициях.

Отметим, что ядро Al имеет, помимо магнитного, еще и квадрупольный момент Q . Взаимодействие Q с градиентом электрического поля приводит к расщеплению линии ЯМР поглощения.

В поле кубической симметрии градиента электрического поля нет, и спектр ЯМР Al состоит из одиночной линии. Для атомов Al, находящихся в поле ниже кубической симметрии, появление градиента электрического поля приводит к расщеплению линии ЯМР Al на пять компонент (у ядра Al^{27} , $I = 5/2$). Расстояние между компонентами линий ЯМР Al зависит от величины градиента электрического поля. Согласно выражению (17), при больших градиентах электрического поля происходит смещение спектра, вызванное эффектами второго порядка. Сдвиг центральной линии ЯМР Al, обусловленный этими эффектами, должен обнаруживаться и в поликристаллических образцах. По величине этого сдвига можно оценить максимальное значение расщепления линий ЯМР, вызванное эффектами первого порядка (17).

Из сказанного следует, что спектр ЯМР ионов Al, находящихся в тетраэдрических позициях, должен наблюдаться в виде одиночной линии, а ионов алюминия в октаэдрических позициях — в виде пяти компонент. Возможность наблюдения этих линий в реальных структурах слоистых минералов зависит от симметрии ближайшего окружения атомов Al. Из-за большого квадрупольного момента ($Q = 0,156 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$) ядра Al его спектры ЯМР очень чувствительны к дефектам решетки. Подтверждением этому являются

наблюдаемые изменения в спектрах ЯМР Al и H в пирофиллите (рис. 26). Спектр ЯМР Al поликристаллического пирофиллита состоит из двух линий. Интенсивная линия является центральной линией спектра ЯМР ядер Al, находящихся в октаэдрических позициях. Сдвиг линии (4 τ) обусловлен эффектами второго порядка. Из формы и ширины спектра ЯМР Al для пирофиллита следует, что основное количество ионов Al находится в местах с одинаковой симметрией электрического поля. Последовательное удаление протонов из структуры пирофиллита вызывает изменение спектров ЯМР Al. Уменьшение интенсивности линии ЯМР Al (см. рис. 26)

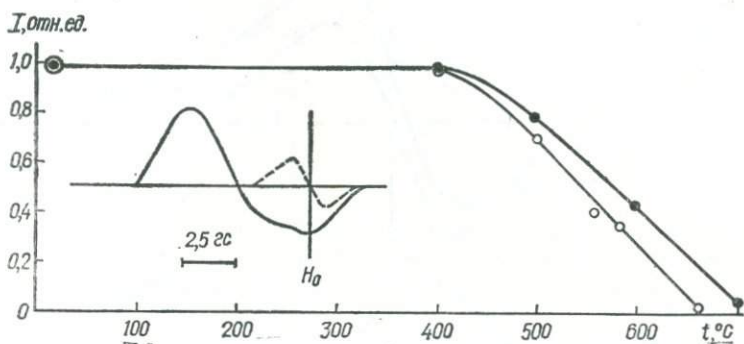


Рис. 26. Температурные зависимости интенсивностей линий ЯМР Al²⁷ (○) и H¹ (●) в пирофиллите.

связано с большими нарушениями симметрии поля в месте расположения атомов Al.

В отличие от других природных слюд структура пирофиллита менее подвержена искажениям [30]. Так, в структуре мусковита замещение кремния на алюминий в тетраэдрических позициях и наличие межслоевых катионов приводит к искажениям октаэдрического слоя, существенно сказывающемся на спектрах ЯМР Al.

Спектр ЯМР Al в мусковите при $\Theta = 0^\circ$ (рис. 27) (Θ — угол между приложенным полем H_0 и перпендикуляром к плоскости спайности [001]), как и в пирофиллите, состоит из двух линий, одна из которых сдвинута в сторону больших полей. Эта линия представляет собой центральную линию ЯМР ядер Al, находящихся в октаэдрических позициях. Сдвиг обусловлен эффектами второго порядка. Из сопоставления интенсивностей линий ЯМР Al для пирофиллита и мусковита следует, что в структуре последнего атомы алюминия находятся в электрических полях с различными градиентами как по величине, так и по направлению. Наблюдаемая линия ЯМР ядер Al, находящихся в октаэдрических позициях, относится к ядрам алюминия, для которых эти дефекты приводят примерно к одинаковому структурному искажению внутрискристаллических полей. Спектры ЯМР Al циннвальдитов (обр. 7,9) также состоят из двух линий (см. рис. 27). Однако линии при $\Theta = 0^\circ$

сдвинуты в противоположные стороны поля относительно линии ЯМР Al в растворе Al(NO₃)₃. Линия со сдвигом в сторону меньших полей соответствует атомам алюминия, находящимся в тетраэдрических позициях структуры циннвальдита. Сдвиг этой линии вызван влиянием парамагнитных ионов. Линия, сдвинутая в сторону больших полей, обусловлена, по-видимому, ионами алюминия, находящимися в октаэдрических позициях. При значениях Θ , отличных от 0°, линия уширяется и становится ненаблюдаемой. Отметим,

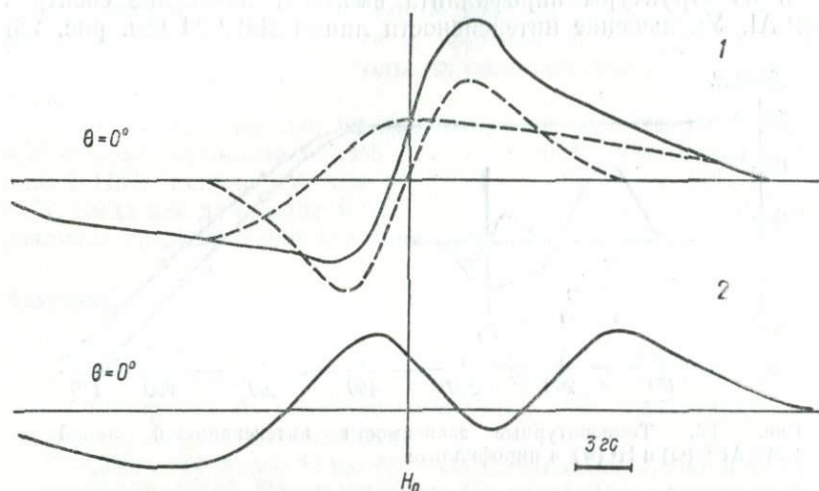


Рис. 27. Производные линий поглощения ЯМР Al²⁷ в слюдах:

1 — мусковите, 2 — циннвальдите.

что в циннвальдите симметрия поля в местах расположения атомов Al ниже, чем в мусковите. Это объясняется тем, что в исследуемом циннвальдите диапазон изоморфных замещений больше (в его структуру входят такие атомы, как Li⁺, Al³⁺, Fe²⁺ и Fe³⁺ с различной валентностью и ионными радиусами). Замещения OH-групп на F, а также различные ориентации OH-связей могут приводить к дополнительным искажениям локальных полей.

Литий

В структуре циннвальдита атомы лития находятся в октаэдрических позициях [42]. Ядро лития, как и алюминия, имеет, помимо магнитного, квадрупольный момент Q . Из данных по ЯМР Al следует, что величина и направление градиентов электрических полей октаэдрических позиций различны. Для Al наблюдается сдвиг центральной линии ЯМР Al, вызванный эффектами второго порядка.

Для лития зарегистрировать такой сдвиг в лепидолитах (рис. 28), не содержащих парамагнитных ионов, не удастся, так как он должен быть примерно на порядок меньше из-за соответственно меньшего значения квадрупольного момента ядра.

Рис. 28. Производные линий поглощения ЯМР Li^{7} в слюдах:

1 — лепидолит, 2, 3 — циннвальдиты.

Наличие ионов железа в циннвальдитах приводит к неэквивалентности в магнитном отношении позиций локализации лития. Согласно данным ЯМР должно быть два положения ионов Li в структуре циннвальдита. Величина расщепления линий, соответствующих двум положениям лития, зависит от ориентации образца в магнитном поле и достигает максимального значения при $\varphi = 40^\circ$ с периодом 60° (рис 29).

Зависимость величины сдвига центральной линии ЯМР Li , обусловленного ионами железа от Θ (при $\varphi = 40^\circ$), приведена на рис. 30. В пределах значений угла Θ — 60° наблюдается одна центральная линия ЯМР Li с двумя боковыми сателлитами. При $\Theta = 30^\circ$ величина максимального расщепления между ними достигает 35 гс [66].

Величина сдвига линий ЯМР Li растет с увеличением количе-

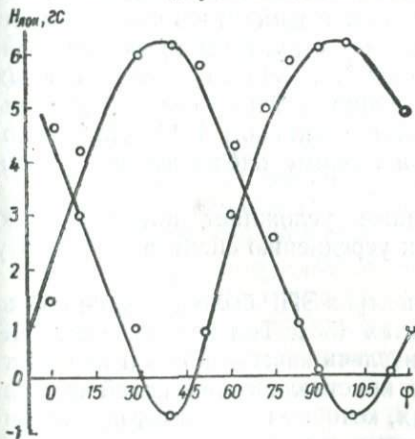
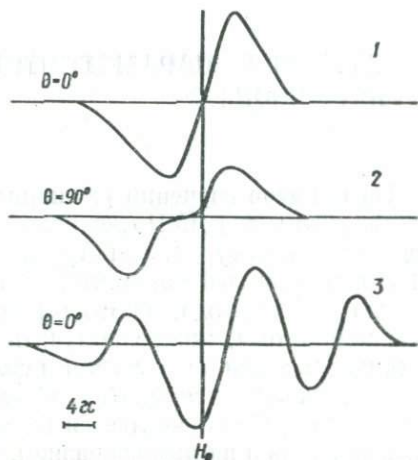


Рис. 29. Угловые зависимости парамагнитных сдвигов центральных линий ЯМР Li^{7} от φ в циннвальдите.

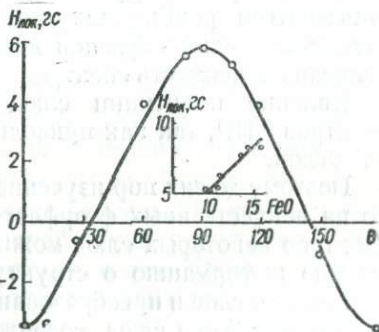


Рис. 30. Зависимость парамагнитного сдвига центральной линии ЯМР Li^{7} от угла Θ в циннвальдите.

ства парамагнитных ионов в циннвальдите. Из сравнения данных по угловым зависимостям сдвигов линий ЯМР Li по φ и Θ видно, что в циннвальдитах ионы лития находятся в двух неэквивалентных положениях. Из величины сдвигов следует, что у атомов Li , находящихся в двух положениях, парамагнитное окружение одинаково. Неэквивалентность заключается лишь в различном расположении ионов железа вблизи иона лития относительно кристаллографических осей.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ГИДРОСЛЮДАХ

На примере изучения различных слоистых алюмосиликатов показано, что метод ЯМР дает ценную информацию о состоянии водорода в их структурах. Эти структуры можно также изучать методом ЭПР (электронный парамагнитный резонанс). Потенциально с помощью этого метода, в котором парамагнитные ионы используются как индикаторы, можно получить информацию как о валентности этих ионов, так и о симметрии и силе внутрискристаллических полей в слоистых алюмосиликатах. Сложность применения метода ЭПР в данном случае определяется большими концентрациями парамагнитных ионов и их разнообразием. Практически во всех природных слюдах содержится значительное с точки зрения ЭПР количество ионов двух- и трехвалентного железа, двухвалентного марганца, иногда титана, валентность которого часто неизвестна.

В структуре слюды перечисленные ионы могут к тому же локализоваться в нескольких типах неэквивалентных позиций. Различные гидротермальные воздействия приводят к изменению числа неэквивалентных позиций, так как при этом структуры преобразуются. Поскольку локальная симметрия октаэдрических позиций в слюдах низкая (в лучшем случае C_{2m}), то парамагнитные спектры должны описываться ромбическим спин-гамильтонианом [54]. Для монокристаллических образцов должна поэтому наблюдаться сложная угловая зависимость спектров.

Явление политипии слюды также усложняет интерпретацию спектров ЭПР, так как приводит к усреднению спектра по одному из углов.

Поэтому до сих пор изучение спектров ЭПР было проведено только на искусственных фторфлогопитах [55]. Тем не менее из ЭПР спектров некоторых слюды можно извлечь качественную и количественную информацию о структуре кристаллических полей в октаэдрическом слое и преобразованиях, которые происходят при термической обработке слюды, содержащих ионы двухвалентного железа.

Для исследования взята тонкая фракция гидрослюда Черкасского месторождения. Из анализа ее физико-химических свойств в [56] сделан вывод о том, что данная гидрослюда представляет собой высокодисперсный гидратированный глауконит. По данным химического анализа образец содержит 10,24 % Fe_2O_3 и 0,49% FeO .

Исследования проведены в интервале температур 300—77° К с помощью стандартного радиоспектрометра РЭ-1301 с длиной волны клистрона 3 см и радиоспектрометра ЯМР — РЯ-2301. ЭПР-спектр оказался довольно простым. Наблюдается интенсивная симметричная лоренцевская линия с параметрами $g = 2,03 \pm 0,03$ и $\Delta H =$

$= (1200 \pm 50)$ э и слабая несимметричная линия с $g = 4,27 \pm 0,01$ и $\Delta H = (120 \pm 10)$ э (ΔH — расстояние в эрстедах между максимумами производной линии поглощения). Отношение интегральных интенсивностей линий соответствовало примерно 400 : 1.

Спектр протонного магнитного резонанса также состоит из двух линий: интенсивной линии с $\Delta H = 1$ э и более широкой и малой интенсивности линии. Если узкую линию можно приписать протонам адсорбированной воды, наличие которой подтверждается и данными

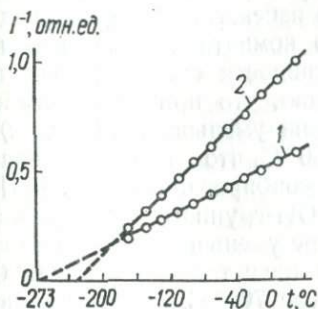


Рис. 31. Температурная зависимость обратной величины интегральной интенсивности J^{-1} сигналов ЭПР в гидрослюде: 1 — сигнал ЭПР с $g = 4,27$; 2 — сигнал ЭПР с $g = 2,03$.

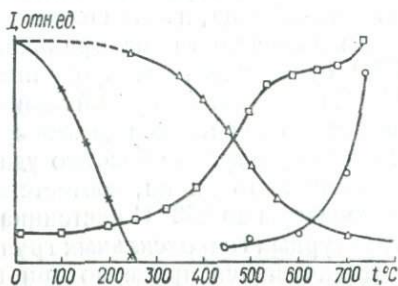


Рис. 32. Зависимость интенсивности сигналов ПМР с $\Delta H = 1$ эс (\times) и $\Delta H = 2,5$ эс (Δ) и ЭПР с $g = 4,27$ (\square) и $g = 2,00$ (\circ) от температуры прокаливания гидрослюды.

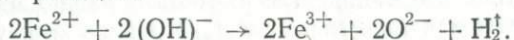
химического анализа [56], то за широкую линию отвечают протоны структурных гидроксильных групп.

Интерпретация спектра ЭПР несколько сложнее. Так как в химическом составе образца нет других парамагнитных ионов, кроме ионов железа, а спектр ЭПР от ионов Fe^{2+} обычно наблюдается при температурах жидкого гелия, то полученные сигналы можно приписать только ионам Fe^{3+} . Исследование температурной зависимости интегральной интенсивности широкой линии в интервале 300 — 77° К показало, что она описывается законом Кюри — Вейсса с точкой перехода в ферромагнитную область, примерно равной 40° К (рис. 31). Лоренцевский характер линии свидетельствует о том, что природа ее обусловлена прежде всего обменными взаимодействиями. Такой вывод является естественным для образцов с большим содержанием трехвалентного железа. Согласно кристаллохимической формуле образца ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрических позициях. Данные ЭПР в этом случае не могут дать каких-либо уточняющих сведений о положении ионов Fe^{3+} . Линия с $g = 4,27$ связана с термическим поведением образца. Влияние динамического прокаливания на гидрослюду исследовалось во многих работах [56, 57], в которых приведены дифференциальные кривые нагревания. По данным работы [56], для черкасской гидрослюды характерны эндотермический

пик (120—160° С) вследствие потери адсорбированной воды, эндопик при температуре 660° С, вызванный потерей структурных ОН-групп, и эндопик при температуре 850° С, переходящий в экзоэффект при температуре 950° С, связанный с разрушением и перекристаллизацией структуры.

Мы исследовали поведение гидрослоды при изотермическом нагревании, что должно несколько изменить температуры превращений в образце. Образец прокаливался при фиксированных температурах в течение 1,5 ч на воздухе в кварцевых пробирках, после чего они запаивались в горячем состоянии, чтобы избежать повторной гидратации образца, и затем охлаждались до комнатной температуры.

Из зависимости интегральной интенсивности сигналов ЭПР и ПМР от температуры прокаливания видно, что при температуре 200° С интенсивность узкой линии ПМР резко уменьшается (рис. 32), хотя следы ее остаются до температуры 250° С, что хорошо совпадает с температурной областью удаления адсорбированной воды [56]. Интенсивность линии, соответствующей ОН-группам, в интервале температуры до 350° С постоянна. Заметное уменьшение количества структурных гидроксильных групп начинается с температуры 400° С и заканчивается примерно при температуре 700° С. Одновременно с уменьшением интенсивности сигнала от ОН-групп растет сигнал ЭПР с $g = 4,27$ (см. рис. 32). Можно предположить поэтому, что изменения в спектрах ЭПР и ПМР связаны с окислением двухвалентного железа в результате удаления протонов гидроксильных групп по следующей реакции:



Аналогичное выделение водорода при прокаливании биотита обнаружено в [57]. Таким образом, линию ЭПР с $g = 4,27$ можно связать с ионами Fe^{3+} , находящимися в чистоокислородных октаэдрах. Значение g -фактора указывает на то, что в таких октаэдрах ионы Fe^{3+} находятся в сильном ромбическом внутрикристаллическом поле. Расщепления нижайшего электронного состояния ${}^6S_{5/2}$ иона Fe^{3+} в таком поле должны быть, учитывая большое значение g -фактора, гораздо больше энергии зеемановского расщепления и описываться спин-гамильтонианом ромбической симметрии [45].

Случай больших расщеплений, когда зеемановский член можно рассматривать как возмущение к гамильтониану взаимодействия иона с внутрикристаллическим полем, был рассмотрен в работе [54]. Из приведенной в этой работе номограммы для эффективных значений g -факторов резонансных переходов внутри крамерсовских дублетов состояния ${}^6S_{5/2}$ можно определить, что отношение ромбической константы кристаллического поля к аксиальной равно максимальному значению $-\frac{1}{3}$ [54]. В работах по ЭПР ионов переходной группы железа в синтетических фторфлогопитах было показано, что кристаллическое поле в *цис*- и *транс*-октаэдрах имеет практически аксиальную симметрию. Хотя синтетические фторфлогопиты

и глауконит существенно отличаются средними расстояниями анион—катион в октаэдрическом слое, однако мотив сильного сжатия слоя вдоль оси c для них остается общим. Поэтому по аналогии можно предположить, что в *цис-транс*-октаэдрах глауконита кристаллическое поле в большой степени аксиально. Следовательно, удаление протонов гидроксильных групп вызывает существенную перестройку октаэдрического слоя, поскольку при этом так резко меняется вклад ромбического поля.

Для линии с $g = 4,27$ была также снята температурная зависимость интегральной интенсивности в образце, прокаленном при температуре 500°C . Оказалось, что магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри. Следовательно, наблюдаемые две линии ЭПР поглощения отражают существование двух подрешеток ионов железа в структуре гидрослюды: с сильным обменным взаимодействием ($g = 2,03$) и без такового ($g = 4,27$).

Линию с $g = 4,27$ можно было бы приписать ионам железа на поверхности образца, но тогда интенсивность этой линии должна существенно зависеть от размеров частиц. Однако ни измельчение образца, ни обработка его 0,1-молярным раствором щавелевой кислоты не приводит к заметным изменениям параметров спектра.

Подобные же сигналы наблюдались в прогретом образце мусковита. Кривые изменения интенсивности сигналов от температуры прокаливания сдвинуты в мусковите в сторону более высоких температур. Интенсивность ромбической линии в мусковите изменяется при прогреве значительно сильнее. Этого и следовало ожидать, поскольку данный мусковит содержит больше ионов двухвалентного железа (FeO).

Прогрев при температуре 500°C и выше приводит к существенным изменениям спектра ЭПР: появляется новая резонансная линия с $g = 2,00 \pm 0,01$ и $\Delta H = 220 \pm 10$ э и с лоренцевской формой кривой поглощения. Прогрев выше температуры 950°C , т. е. выше точки разрушения структуры гидрослюды, не меняет положения и формы этого пика поглощения. Остальные линии поглощения при этом исчезают. Следовательно, этот резонансный пик можно приписать ионам Fe^{3+} в структуре, которая образуется после разрушения структуры гидрослюды. Наблюдая за изменениями этого сигнала, можно судить о степени разрушения структуры гидрослюды. До температуры 650°C разрушение происходит медленно и резко усиливается при приближении к температуре 750°C (рис. 33). Одновременно несколько увеличивается интенсивность сигнала с $g = 4,27$. Последнее говорит о том, что даже при температуре 750°C железо в струк-

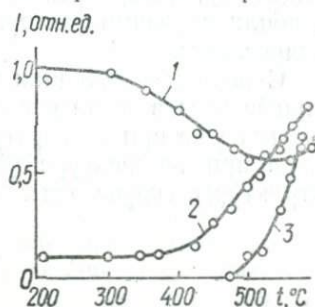


Рис. 33. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР с $g = 2,03$ (1), $g = 4,27$ (2) и $g = 2,00$ (3) в мусковите от температуры прокаливания.

туре окислилось не полностью, а окончательное окисление происходит уже при разрушении структуры.

Изучение изменения интенсивности линий ПМР и ЭПР при прокаливании гидрослюды показало, что процесс удаления протонов гидроксильных групп тесно связан с окислением Fe и образованием сильно искаженных октаэдров. Удаление адсорбированной воды не приводит к заметным структурным изменениям. Однако установлено, что начало изменения магнитных свойств гидрослюды при прокаливании связано с полным удалением адсорбированной воды. По-видимому, адсорбированные молекулы воды являются некоторым стабилизирующим фактором в энергетическом состоянии структуры гидрослюды.

С помощью методики ЭПР установлено также, что структура гидрослюды в месте расположения ионов железа начинает разрушаться уже при температуре 500°C , т. е. задолго до начала эндотика при температуре 850°C , связанного с общим разрушением структуры гидрослюды.

ЯДЕРНЫЙ ГАММА-РЕЗОНАНС В СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

Суть эффекта ядерного гамма-резонанса состоит в излучении и поглощении определенными ядрами гамма-квантов без потери части энергии на движение ядра. Спектральная ширина линии излучения при этом определяется в основном временем жизни возбужденного состояния излучающего ядра и в благоприятном случае попадает в область порядка 10^{-8} — 10^{-9} эв, при энергии самого кванта порядка 10—100 кэв. В принципе с помощью такого острого резонансного излучения можно измерять энергии порядка 10^{-8} — 10^{-9} эв, в том числе энергию магнитного и электрического квадрупольного взаимодействия ядра с окружающей его электронной оболочкой и электромагнитными полями лигандов. Исключительная острота линии излучения приводит к тому, что излучаемый гамма-квант может поглотиться ядрами только того же самого химического элемента. Поэтому данный метод дает возможность настраиваться на строго определенные химические элементы подбором излучающего ядра.

Широко известным мессбауэровским ядром является изотоп железа Fe^{57} , природная распространенность которого равна $\sim 2\%$. В качестве источника возбужденных ядер Fe^{57} используется изотоп Co^{57} .

При переходе из возбужденного состояния ядра Fe^{57} в основное излучается гамма-квант с энергией 14,4 кэв, который является мессбауэровским. Этот гамма-квант может излучаться или поглощаться без потери энергии на «отдачу» ядра, если ядро «жестко» связано в кристаллической решетке, т. е. если энергия «отдачи» меньше энергии связи иона с кристаллической решеткой. Это условие выполняется для кристаллических решеток с высокой температурой Дебая и справедливо для ядер железа в слоистых алюмосиликатах.

Количество актов поглощения мессбауэровских квантов зависит от концентрации ядер Fe^{57} в структуре поглощающего вещества. В общем случае эта зависимость сложна [125]. Однако для достаточно тонких поглотителей интенсивность линии поглощения растет линейно с увеличением концентрации ядер Fe^{57} на единицу площади [124, 125]. Для различных химических соединений область пропорциональности необходимо определять заранее, если из спектров извлекается информация о распределении ионов железа по неэквивалентным положениям или о соотношении количеств ионов разной валентности.

Характер мессбауэровского спектра поглощения или излучения, как показала теория и подтвердил эксперимент, зависит от состояния электронной оболочки иона и распределения зарядов вокруг

него. Энергия, необходимая в этом случае для компенсации разницы между энергией излучаемого гамма-кванта и резонансной энергией поглощения, может быть легко получена с помощью эффекта Доплера.

Для достижения резонанса на ядрах Fe^{57} требуются обычно незначительные относительные скорости движения источника и поглотителя порядка 0,1—10 см/сек [77—80]. Все изменения в положении резонансных пиков поглощения относительно линии излучения источника принято поэтому измерять в единицах относительной скорости движения источника гамма-квантов и поглотителя.

Существуют различные системы для создания относительного движения источника и поглотителя [137]. В наших экспериментах использовался электродинамический вибратор в режиме постоянного ускорения в сочетании с 256-канальным временным анализатором АИ-256. Это давало возможность линейно изменять скорость движения источника и, следовательно, — линейно изменять энергию мессбауэровской линии излучения. Линейность движения источника проверялась с помощью измерения положения хорошо известных мессбауэровских пиков поглощения в α - Fe_2O_3 . Отклонения от линейного закона при съемке полного спектра α - Fe_2O_3 не превышали 0,5 канала, т. е. находились в пределах разрешающей способности прибора.

Формально измеряемые спектры можно описать с помощью нескольких параметров: положения, интенсивности и ширины линий поглощения. Количество и положение резонансных линий в мессбауэровском спектре определяется электростатическим взаимодействием ядра с собственной электронной оболочкой и электрическими полями решетки кристалла, а также взаимодействием магнитного момента ядра с внешними и внутренними магнитными полями. Первое определяет изомерный сдвиг (положение центра поглощения относительно нуля скорости движения источника) и квадрупольное расщепление; второе — в спектрах слоистых алюмосиликатов непосредственно не проявляется.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЯДРА С ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКОЙ ИОНА

Полную энергию кулоновского взаимодействия электронного и ядерного облака зарядов можно определить, согласно [2], выражением:

$$W_E = \iint \frac{\rho_e(r_e) \rho_n(r_n)}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} dr_e dr_n, \quad (54)$$

где ρ_e и ρ_n — распределение электронного и ядерного зарядов соответственно.

Если предположить, что электронное облако зарядов не перекрывается с ядром, то потенциал, создаваемый электронным зарядом в точке расположения ядра, и соответственно потенциал, созда-

ваемый ядерным зарядом, подчиняются уравнению Лапласа. Поэтому выражение (54) можно разложить в ряд по сферическим гармоникам [2]. С учетом квантовомеханического характера взаимодействия электронного и ядерного зарядов выражение (54) можно переписать следующим образом [2]:

$$W_E = \sum_{l,m} A_l^m B_l^{*m}, \quad (55)$$

где

$$A_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_i^A e_i R_i^l Y_l^m(\vartheta_{ji}, \varphi_{ji}),$$

$$B_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_j^N (-e) r_j^{-(l+1)} Y_l^m(\vartheta_{ej}, \varphi_{ej}).$$

N и A — соответственно число электронов в электронной оболочке иона и нуклонов в ядре; R_i , ϑ_{ji} , φ_{ji} и r_j , ϑ_{ej} , φ_{ej} — операторы координат i -го нуклона и j -го электрона.

Из выражений для электронного B_l^m и ядерного A_l^m операторов видно, что они преобразуются как сферические гармоники l -го порядка, т. е. являются тензорными операторами l -го порядка. Оператор A_l^m с $2l+1$ компонентами называют мультипольным моментом ядра порядка l . Для состояний ядра с определенной четностью диагональные матричные элементы оператора A_l^m с нечетными l равны нулю [2]. Это соответствует равенству нулю электрического дипольного момента ядра ($l=1$).

Член в (55) с $l=0$ определяет взаимодействие точечного заряда ядра Ze с зарядом электронной оболочки. Он не зависит от состояния ядра и, следовательно, на энергию γ -кванта влиять не может.

Оператор A_2^m соответствует оператору квадрупольного момента ядра, а соответствующая часть в (55) — квадрупольному взаимодействию ядра с электронной оболочкой [2, 8, 67]. Квадрупольный член в (55) может влиять на энергию γ -кванта, если матричный элемент $\langle A_2^m \rangle$ различен для состояний ядра, между которыми наблюдается γ -переход.

Из тензорного характера A_2^m следует, что матричные элементы этого оператора между состояниями ядра с определенными моментами I и I' должны подчиняться правилу сложения моментов

$$|I - I'| \leq l \leq |I + I'|. \quad (56)$$

Отсюда видно, например, что состояние с $I = \frac{1}{2}$ не может иметь квадрупольного момента ($I = I' = \frac{1}{2}$, $l \leq 1$).

Члены в (55) должны быстро убывать с ростом l , так как они пропорциональны $\left(\frac{r_j}{r_0}\right)^l$. Поэтому влияние W_E на γ -переходы ограничивают обычно квадрупольным членом ($l=2$)

$$H_2 = \sum_{m=-2}^2 A_2^m B_2^{*m}. \quad (57)$$

Пользуясь теоремой об эквивалентных операторах [72], компоненты тензорного оператора ядерного квадрупольного момента для состояния ядра со спином I можно записать следующим образом [2]:

$$\begin{aligned} A_2^{\pm 2} &= \alpha \frac{\sqrt{6}}{4} I_{\pm}^2, \\ A_2^{\pm 1} &= \alpha \frac{\sqrt{6}}{4} \{I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z\}, \\ A_2^0 &= \frac{1}{2} \alpha \{3I_z^2 - I(I+1)\}, \end{aligned} \quad (58)$$

где

$$\alpha = \frac{\langle I, I | \sum_i^A e_i (3z_i^2 - r_i^2) | I, I \rangle}{I(2I-1)}.$$

Матричный элемент в выражении для α обычно обозначают через eQ , а $A_2^m \equiv Q^m$.

Составляющие электронного оператора B_2^m , который называют тензорным оператором градиента электрического поля, можно выразить через двойные производные от оператора электростатического потенциала $V(x, y, z)$ [2, 8]. Тогда

$$\begin{aligned} B_2^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}), \\ B_2^{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xz} \pm iV_{yz}), \\ B_2^0 &= \frac{1}{2} V_{zz}, \end{aligned} \quad (59)$$

где

$$V_{x_k x_j} = \sum_i^N \frac{\partial^2 V_i}{\partial x_k \partial x_j} = -e \sum_i^N \frac{3x_k x_j - r_i^2 \delta_{jk}}{r_i^5}.$$

В ионных химических соединениях кристаллические поля частично или полностью снимают орбитальное вырождение нижайшего энергетического состояния электронной оболочки. Поэтому электронный оператор B_2^m можно заменить суммой диагональных матричных элементов оператора B_2^m на волновых функциях нижайших электронных состояний с учетом степени заселенности каждого из них

$$V_{x_k x_j} \rightarrow \frac{\sum_n \langle \psi_n | V_{x_k x_j} | \psi_n \rangle \exp(-E_n/kT)}{\sum_n \exp(-E_n/kT)} = V_{x_k x_j}. \quad (60)$$

Такое суммирование по электронным состояниям возможно, конечно, только при условии, что время электронной тепловой

релаксации для этих состояний значительно меньше времени релаксации между квадрупольными подуровнями энергии ядра [68, 76, 86]. Для ионных кристаллов с ионами железа это условие обычно выполняется [12].

В системе координат, совпадающей с главными осями симметричного тензора градиента электрического поля ($V_{x_k x_j} = 0$ для $j \neq k$, а $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$), гамильтониан квадрупольного взаимодействия запишется следующим образом [2]:

$$H_2 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ [3I_z^2 - I(I+1)] + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\}, \quad (61)$$

где

$$eq = V_{zz}, \quad \eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}}.$$

Выше отмечалось, что разложение выражения для энергии электростатического взаимодействия в ряд по сферическим гармоникам справедливо только для неперекрывающихся зарядов электронного облака и ядра, так как сферические гармоники являются решениями уравнения Лапласа. Однако это условие не выполняется для p -электронов, для которых $|\psi(0)|^2 \neq 0$. Чтобы учесть взаимодействие этих электронов с ядром, представим выражение (54) в виде произведения заряда ядра и потенциала $V(r_{\text{я}})$, создаваемого электроном в точке $r_{\text{я}}$ ядра, а затем разложим потенциал в окрестности точки $r = 0$ ядра в ряд Тейлора [2]:

$$W_E = \int \rho_{\text{я}}(r_{\text{я}}) V(r_{\text{я}}) dr_{\text{я}},$$

$$V(r_{\text{я}}) = V(0) + \sum_{x_k} x_k \left(\frac{\partial V}{\partial x_k} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{x_k x_j} x_k x_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_k \partial x_j} \right)_0 + \dots \quad (62)$$

Первые два члена соответствуют первым двум членам в разложении (55) и, как было показано выше, не вносят изменений в энергию γ -кванта. Третье слагаемое после образования тензора с нулевым шпуром разделяется на два члена

$$V'''' = \frac{1}{2} \sum_{x_k x_j} (x_k x_j - \frac{r^2}{3} \delta_{jk}) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_k \partial x_j} \right)_0 + \frac{1}{6} r^2 \sum_{x_k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_k^2} \right)_0. \quad (63)$$

Первый член точно совпадает с квадрупольным членом в выражении (55) при условии, что $V(r)$ подчиняется уравнению Лапласа. Это условие, конечно, не выполняется строго при наличии s -электронов, но их влияние можно учесть во втором члене выражения (63).

Опуская первые два члена в разложении потенциала $V(r_{\text{я}})$, получим

$$W_E = \sum_{x_k x_j} (V_{x_k x_j})_0 Q_{kj} + \frac{2}{3} \pi e |\psi_s(0)|^2 \int \rho_{\text{я}}(r_{\text{я}}) r_{\text{я}}^2 dr_{\text{я}}, \quad (64)$$

так как $\sum_{x_k} V_{x_k x_k} = 4\pi e |\psi_s(0)|^2$.

Второе слагаемое описывает взаимодействие перекрывающихся зарядов ядра и s -электрона и обуславливает изомерный сдвиг линии γ -излучения.

Изомерный сдвиг

Из выражения (64) видно, что с учетом перекрывания электронного заряда с ядром конечных размеров энергия ядра увеличивается на величину

$$\Delta E = \frac{2}{3} \pi e^2 Z \langle r^2 \rangle |\psi_s(0)|^2. \quad (65)$$

Матричный элемент квадрата радиуса ядра $\langle r^2 \rangle$ зависит от состояния ядра, поэтому энергия излучаемого γ -кванта изменится на величину [78]

$$\Delta E_{ii} = \beta \frac{\Delta R}{R} |\psi_s(0)|_{ii}^2, \quad (66)$$

где β — зависит только от параметров ядра, $\frac{\Delta R}{R}$ — относительное изменение среднего радиуса распределения заряда ядра при переходе его из возбужденного в основное состояние.

Разница в изменении энергии γ -перехода в источнике и поглотителе называется изомерным сдвигом δ линии поглощения относительно линии излучения данного источника

$$\delta = \beta \frac{\Delta R}{R} (|\psi_s(0)|_{ii}^2 - |\psi_s(0)|_{ii}^2). \quad (67)$$

В химических приложениях эффекта Мессбауэра используется зависимость изомерного сдвига от плотности s -электронов на ядре, которая существенно зависит от состояния электронной оболочки атома [129, 130]. В электронную плотность на ядре вносят вклад все ns -электроны. Однако, так как химические соединения одного атома в основном отличаются строением валентных оболочек, а внутренние электронные оболочки при этом почти не изменяются [127, 128], то $|\psi_s(0)|^2$ можно заменить на $|\psi_s(0)_{вал}|^2$. При работе с одним источником основной интерес представляет относительное изменение δ от поглотителя к поглотителю. Оказалось, что для высокоспиновых соединений железа изомерные сдвиги группируются в трех областях [83, 84]: для соединений Fe^{3+} от 0,3 до 0,7 мм/сек, для соединений Fe^{2+} от 1,4 до 1,7 мм/сек и для ферратов от -0,4 до -0,5 мм/сек.

Электронные оболочки ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} отличаются только количеством d -электронов, которые сами по себе никакого вклада в электронную плотность на ядре не дают и, следовательно, изменить изомерный сдвиг не могут. Данная ситуация проанализирована впервые в работе [129]. Было показано, что добавление одного $3d$ -электрона при переходе от Fe^{3+} к Fe^{2+} увеличивает экранировку $3s$ -электронов и как следствие уменьшает электронную плотность $3s$ -электронов на ядре (изомерный сдвиг увеличивается). В [129]

учтено также наличие частичного заполнения 4s-орбитали и построена известная диаграмма зависимости плотности ns-электронов на ядре для различных валентных конфигураций иона железа от примеси 4s-электрона.

Для того чтобы воспользоваться данной диаграммой для определения степени ковалентности за счет примеси 4s-электрона, необходимо прокалибровать шкалу плотностей ns-электронов в единицах изомерного сдвига. В качестве реперных точек в работе [129] были выбраны изомерные сдвиги линий поглощения в спектрах ЯГР таких ионных соединений, как FeF_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (для электронной конфигурации $3d^6$) и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (для $3d^5$). Данная калибровка, как указывалось рядом авторов [71, 130—132], имеет множество недостатков. Основное слабое место — выбор реперной точки для иона Fe^{3+} . Расчетами и экспериментальными данными [71] было показано, что даже для сильно ионных соединений трехвалентного железа примесь ковалентной связи существенна. На это же указывают данные по квадрупольному расщеплению для Fe^{3+} [73, 90—92].

В результате были предложены другие калибровки, каждая из которых, к сожалению, имеет свои слабые места [132]. Однако независимо от выбора калибровки экспериментальный и расчетный материал дает возможность сделать определенные выводы о влиянии степени ковалентности на изомерный сдвиг в ионных соединениях. Эффект ковалентной связи между 3d-орбиталями и заполненными орбиталями лигандов будет увеличивать число 3d-электронов, что приведет к экранированию 3s-электронов и увеличению изомерного сдвига. Однако данный эффект перекрывается увеличением заселенности 4s-орбитали, что уменьшает изомерный сдвиг. Такое уменьшение наблюдается экспериментально [83].

Дж. М. Банкрофт и др. [81] нашли, что изомерный сдвиг меняется не только при изменении валентности иона железа, но и при изменении его координации (рис. 34). Уменьшение координационного числа иона приводит, как правило, к уменьшению изомерного сдвига [82]. Для слюд эта закономерность также сохраняется. Изомерный сдвиг для Fe^{3+} в тетраэдрах слоистых алюмосиликатов

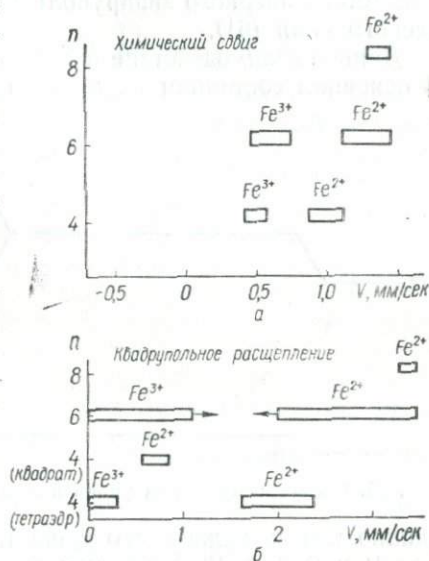


Рис. 34. Химический сдвиг (δ) и квадрупольное расщепление (Δ) для высокоспиновых соединений железа и минералов в зависимости от координационного числа. Стрелка означает неточное определение границ.

меньше, чем в октаэдрах [107]. Это связано, по-видимому, с сильной ковалентностью по 4s-орбитали иона Fe^{3+} из-за уменьшения расстояния Ме-кислород.

Квадрупольное расщепление и градиенты электрических полей

Выше было получено общее выражение для гамильтониана взаимодействия ядерного квадрупольного момента с градиентом электрического поля (61).

Данное взаимодействие наблюдается в ЯГР спектрах ядер Fe^{57} . В основном состоянии ядра Fe^{57} $I = 1/2$ и, следовательно, $Q = 0$,

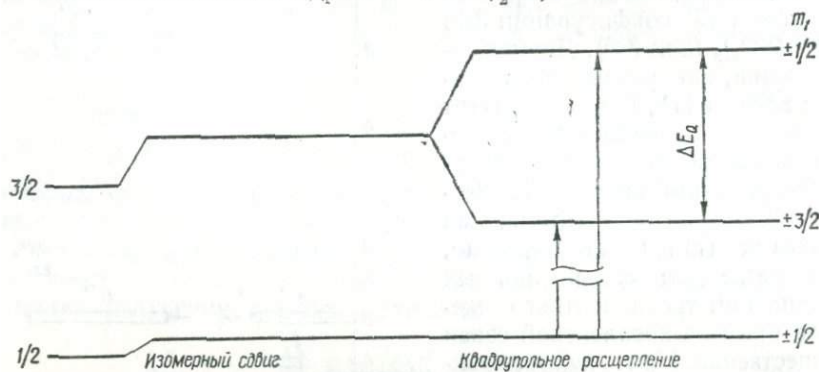


Рис. 35. Схема расщепления уровней ядра Fe^{57} .

однако для возбужденного уровня, с которого излучается γ -квант, $I = 3/2$ и $Q \neq 0$ [133]. Уровень энергии E_B под действием градиента электрического поля расщепляется на два подуровня, расстояние между которыми [2] (рис.35)

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 Q q \left[1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right]^{1/2}. \quad (68)$$

Рассмотрим возможные переходы между основным и возбужденным состоянием ядра. Возбужденный и основной уровни ядра Fe^{57} имеют одинаковую четность [133], поэтому четность излучаемого γ -кванта положительна. Орбитальный момент l излучаемого γ -кванта, определяющий мультипольность излучения 2^l , должен удовлетворять правилу сложения моментов

$$|I_0 - I_B| \leq l \leq |I_0 + I_B|.$$

Для ядра Fe^{57} $I_0 = 1/2$, $I_B = 3/2$. Поэтому $l = 1, 2$.

Следовательно, в излучении (поглощении) возможны как дипольные ($l = 1$), так и квадрупольные переходы. Практически в мессбауэровском излучении Fe^{57} осуществляется только магнитное дипольное излучение. Правила отбора в этом случае разрешают переходы с $\Delta m = \pm 1, 0$ [2]. Поэтому для ядра Fe^{57} в неоднородном электрическом поле должны наблюдаться две линии излучения

(поглощения), соответствующие $\sigma (\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2)$ и $\pi (\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)$ переходам. В кристаллических решетках с аксиально симметричным полем ($\eta = 0$) отношение интенсивностей σ и π переходов равно [78]

$$\frac{W_{\sigma}}{W_{\pi}} = \frac{3(1 + \cos^2 \vartheta)}{5 - 3 \cos^2 \vartheta}, \quad (69)$$

где ϑ — угол между направлением вылета γ -кванта и главной осью z градиента электрического поля в монокристалле.

Для $\vartheta = 0^\circ$ $\frac{W_{\sigma}}{W_{\pi}} = 3$, для $\vartheta = 90^\circ$ $\frac{W_{\sigma}}{W_{\pi}} = \frac{3}{5}$. Наблюдая угловую зависимость, можно установить σ - и π -переходы в спектре поглощения и, следовательно, определить знак квадрупольного расщепления. Если $E_{\sigma} > E_{\pi}$, то $\Delta > 0$; если $E_{\sigma} < E_{\pi}$, то $\Delta < 0$. Необходимо отметить, что соотношение для интенсивностей (69) справедливо только для тонких поглотителей (когда нет взаимной экранировки ядер и ширины линий поглощения одинаковы [125]).

Выражение (69) усложняется, если $\eta \neq 0$ [6]. Для спектров поликристаллических образцов отношение интенсивностей σ - и π -переходов можно получить усреднением по углу ϑ . Если вероятность излучения (поглощения) без отдачи не зависит от ϑ , т. е. является изотропной величиной, квадрупольный дублет будет состоять из равных по интенсивности линий поглощения. Для $f(\vartheta) \neq \text{const}$ $\frac{W_{\sigma}}{W_{\pi}} \neq 1$. Неравенство интенсивностей в дублете для поликристаллических образцов может быть часто приписано таким образом анизотропии вероятности мессбауэровского излучения (поглощения) (эффект Гольданского — Корягина [134]).

В выражении (59) учитывался градиент электрического поля, создаваемый только несферическим распределением заряда электронной оболочки. Для ионов железа такое распределение в первом приближении могут иметь только валентные $3d$ -электроны, так как остальные электронные орбитали полностью заполнены. Частичную их поляризацию внешними неоднородными электрическими полями и $3d$ -электронами можно учесть с помощью так называемых факторов антиэкранирования [69,70].

Валентная оболочка иона Fe^{3+} имеет пять $3d$ -электронов, которые в высокоспиновом состоянии иона образуют 6S -состояние, имеющее сферическое распределение зарядов. Основной вклад в градиент поля на ядре дает в этом случае неоднородное распределение зарядов решетки кристалла. С учетом поляризации электронной оболочки Fe^{3+} градиент поля на ядре равен

$$q = q_{\text{реш}}(1 - \gamma_{\infty}). \quad (70)$$

Нижайший энергетический уровень электронной оболочки иона Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии по правилу Гунда будет 6D . В общем случае, если ион находится в кристаллическом поле с симметрией ниже кубической, электронная оболочка 6D может

создать градиент поля на ядре. Вклад от валентной оболочки для большинства ионных соединений превышает градиент электрического поля решетки кристалла. С учетом фактора антиэкранирования для $3d$ -электронов суммарный градиент поля на ядре равен

$$q = \frac{V_{zz}}{e} = q_{\text{вал}}(1 - R) + q_{\text{реш}}(1 - \gamma_{\infty}),$$

$$\eta q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{e} = \eta q_{\text{вал}}(1 - R) + \eta_{\text{реш}} q_{\text{реш}}(1 - \gamma_{\infty}). \quad (71)$$

Максимально возможное значение для $q_{\text{вал}}$ равно $\frac{4}{7}(r^{-3})_{3d}$. Это значение соответствует градиенту, создаваемому одной изолированной $3d$ -орбиталью. Усреднение по всем пяти $3d$ -орбиталям иона с учетом заселенности каждой из них для $T \neq 0$ уменьшает это значение. В сторону уменьшения валентного градиента действует также спин-орбитальное взаимодействие, градиент электрического поля решетки и перекрывание $3d$ -орбиталей с электронными орбиталями лигандов [74]. Формально поэтому градиент поля на ядре иона Fe^{2+} можно представить как произведение максимально возможного градиента на некоторый коэффициент F

$$q = q_{\text{max}}(1 - R) \cdot F(E_i, \lambda, \alpha^2, T, q_{\text{реш}}). \quad (72)$$

F зависит от энергии $3d$ -орбиталей E_i , константы спин-орбитальной связи λ , фактора ковалентности α^2 и температуры T .

Впервые фактор F был рассчитан Р. Ингалсом [74]. В работе Ингалса не приводятся соответствующие номограммы зависимости $F(E_i) = \text{const}$, которыми можно было бы воспользоваться для расчета температурной зависимости градиента электрического поля на ядре, поэтому нам пришлось повторить его расчеты для тетрагонального поля и рассчитать аналогичные номограммы для тригонального поля с учетом ромбической компоненты.

Как видно из формулы (60), для определения вклада валентной оболочки необходимо знать энергии и соответствующие им волновые функции состояния 5D иона Fe^{2+} в кристаллическом поле. Энергию этих уровней будем искать с учетом спин-орбитального взаимодействия. После определения энергии уровней и собственных функций учтем влияние градиента электрического поля решетки кристалла. Этот вклад можно легко выразить через величины расщеплений между подуровнями 5D состояния в кристаллическом поле [74].

Расчет фактора F

В рамках теории кристаллического поля [13] энергия уровней иона Fe^{2+} в кристаллическом поле определяется гамильтонианом

$$H = H_{\text{крист}} + H_{so}, \quad (73)$$

где $H_{so} = \lambda LS$, а вид $H_{\text{крист}}$ выбирается в зависимости от симметрии поля.

$H_{\text{крист}}$ — представляет собой гамильтониан кулоновского взаимодействия электронной оболочки иона с потенциалом электрического поля решетки кристалла. В приближении неперекрывающихся зарядов центрального иона и лигандов потенциал внутрикристаллического поля в месте расположения иона подчиняется уравнению Лапласа. Поэтому гамильтониан $H_{\text{крист}}$ можно представить в виде разложения по сферическим гармоникам (аналогично выражению (55)) [13]

$$H_{\text{крист}} = \sum_{l,m} V_l^m = \sum_i (-e) \sum_{l,m} A_l^m r_i^l Y_l^m(\vartheta_i, \varphi_i), \quad (74)$$

где

$$A_l^m = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_k Z_k e R_k^{-(l+1)} Y_l^{*m}(\vartheta_k, \varphi_k),$$

Z_k — заряд k -го лиганда, $R_k, \vartheta_k, \varphi_k$ — сферические координаты k -го лиганда, $r_i, \vartheta_i, \varphi_i$ — сферические координаты i -го электрона.

Члены ряда (74) с $l > 4$ при рассмотрении воздействия потенциала кристаллического поля на $3d$ -электроны можно опустить, так как соответствующие матричные элементы равны нулю [13].

Слагаемое с $l = 0$ соответствует взаимодействию точечного заряда иона с лигандами и одинаково для всех $3d$ -орбиталей. Этот член вносит основной вклад в энергию кристаллической решетки и теплоту растворения парамагнитных ионов [13].

Члены с нечетными l меняют знак при инверсии и поэтому равны нулю (если, конечно, кристалл имеет центр инверсии).

Таким образом, гамильтониан взаимодействия иона Fe^{2+} с кристаллической решеткой может быть представлен в виде

$$H_{\text{крист}} = \sum_{m=-2}^2 V_2^m + \sum_{m=-4}^4 V_4^m. \quad (75)$$

По аналогии с электронно-ядерным взаимодействием первый член представляет собой квадрупольное взаимодействие градиента электрического поля лигандов с квадрупольным моментом иона. В системе координат, совпадающей с главными осями тензора квадрупольного взаимодействия, $V_2^{\pm 1} = 0$.

Дальнейшие упрощения можно сделать на основании учета конкретной симметрии экспериментальных данных, получаемых из спектров оптического поглощения. Известно [13, 73], что в ионных соединениях расщепления, вызываемые кубическим полем, превышают вклады аксиального и ромбического полей. Основной вклад в аксиальное и ромбическое поля дают члены V_2^0 и $V_2^{\pm 2}$. Есть также добавки этих полей и к V_4^m . Однако эти добавочные члены малы как по отношению к V_2^0 и $V_2^{\pm 2}$, так и по отношению к кубическим компонентам [13, 74]. Поэтому в члене $\sum V_4^m$ можно оставить только кубические компоненты. Гамильтониан взаимодействия иона с кристаллическим полем можно записать в произвольной системе координат. Однако наиболее простой вид он имеет, когда система

координат совпадает с главными осями тензора квадрупольного взаимодействия иона с лигандами.

Р. Ингалс [74] рассмотрел случай, когда главная ось z квадрупольного взаимодействия совпадает с осью C_4 октаэдра, а оси x и y совпадают с направлением на лиганды. В работе [135] для соединения FeF_2 рассмотрен случай $z \parallel C_4$, а оси x и y под углом $\pi/4$ к направлению на лиганды. Выбор направления осей диктуется симметрией задачи. При рассмотрении квадрупольного взаимодействия иона Fe^{2+} с решеткой в слоистых алюмосиликатах оказалось необходимым направить ось z параллельно C_3 . Для аксиального градиента такая задача рассматривалась в работе [73]. Практически решение отличается только знаком от случая $z \parallel C_4$. Ниже приведено решение задачи $z \parallel C_3$ с добавлением ромбической компоненты поля.

Оказалось при этом, что номограммы зависимости F от величин аксиального и ромбического полей существенно отличаются от аналогичных номограмм Р. Ингалса [74].

1. Главная ось z квадрупольного взаимодействия параллельна оси C_4 октаэдра.

Для того чтобы показать влияние каждого члена гамильтониана $H_{\text{крист}}$, расчет уровней энергии и собственных функций иона Fe^{2+} проведем последовательно, начиная с наибольших членов, с помощью теории возмущений первого порядка для вырожденного состояния 5D ($3d^6$). Будем считать основным в выражении (75) кубический член [13, 73]. Как известно, [13] в выбранной системе координат гамильтониан кубического поля записывается следующим образом:

$$V_{\text{куб}} = C_4 \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right), \quad (76)$$

где

$$C_4 = \frac{15}{4\sqrt{\pi}} A_4^0.$$

Под действием кубического поля 5D -терм расщепляется на два уровня ${}^5T_{2g}$ и 6E_g , зазор между которыми равен $\frac{4}{21} C_4 (r^4)_{3d} = 10Dq$, а волновые функции будут соответственно

$$\begin{aligned} {}^6E_g & \left\{ \begin{array}{l} |3z^2 - r^2\rangle \\ |x^2 - y^2\rangle \end{array} \right. & E_1 = 6Dq, \\ {}^5T_{2g} & \left\{ \begin{array}{l} |xz\rangle \\ |yz\rangle \\ |xy\rangle \end{array} \right. & E_2 = -4Dq. \end{aligned} \quad (77)$$

Градиент электрического поля, создаваемый этими уровнями на ядре, как нетрудно убедиться, равен нулю [74].

Учтем действие аксиального и ромбического полей. При этом будем считать, что $V_{ax} \gg V_{rh}$.

$$V_{ax} + V_{rh} = B_2^0(3z^2 - r^2) + 3B_2^2(x^2 - y^2). \quad (78)$$

Если использовать теорему об эквивалентных операторах [72], то для состояния электронной оболочки с орбитальным моментом L гамильтониан (78) можно выразить через оператор L и его проекции на оси координат

$$V_{ax} = -\frac{2}{21} \langle r^2 \rangle_{3d} B_2^0 [3L_z^2 - L(L+1)],$$

$$V_{rh} = -\frac{2}{21} \langle r^2 \rangle_{3d} B_2^2 \cdot \frac{3}{2} (L_+^2 + L_-^2).$$
(79)

Теперь легко определить матричные элементы операторов (79) на кубических волновых функциях. Под действием V_{ax} уровень

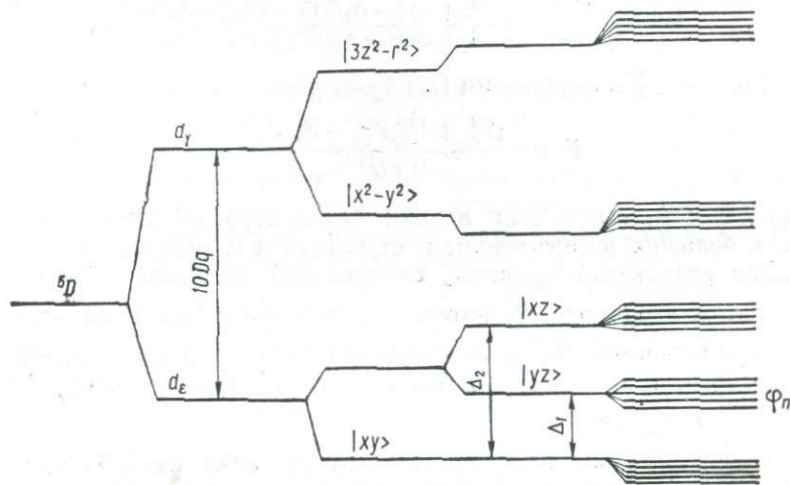


Рис. 36. Схема расщепления 5D уровня в кристаллическом поле ромбической симметрии.

5E_g расщепится на два невырожденных подуровня с зазором $\frac{8}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle_{3d}$, а уровень ${}^5T_{2g}$ на дважды вырожденный подуровень с энергией $\frac{2}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle_{3d}$ и невырожденный подуровень с энергией $-\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle_{3d}$. Для сжатого по оси C_4 октаэдра $B_2^0 > 0$ и уровень $|xy\rangle$ оказывается нижайшим. Если октаэдр вытянут, то нижайший уровень будет вырожденным с волновыми функциями $|xz\rangle$ и $|yz\rangle$. Под действием ромбического поля происходит окончательное снятие вырождения (рис. 36). Вырожденный уровень расщепится на два подуровня с энергиями $\pm \frac{6}{7} B_2^2 \langle r^2 \rangle_{3d}$. Ромбическое поле приведет к небольшому изменению энергии уровней 5E_g во втором порядке теории возмущений и перемешиванию волновых функций этих уровней. Однако обычно [113,115] эти уровни лежат достаточно высоко ($\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$) и влияние этого изменения будет мало сказываться на суммарном значении градиента

поля на ядре. Матричные элементы оператора градиента электрического поля на ядре, соответствующие каждому n -му уровню, также легко найти, если заменить в выражении (59) координаты x, y, z на проекции орбитального момента L_x, L_y, L_z .

Если подставить их в выражение (60), а энергии уровней $|xz\rangle$ и $|yz\rangle$ относительно уровня $|xy\rangle$ обозначить через Δ_1 и Δ_2 , то выражения для составляющих градиента электрического поля на ядре будут иметь вид

$$\frac{V_{zz}}{(4/7)e \langle r^{-3} \rangle_{3d}} = \frac{1 - 1/2 \exp(-\Delta_1/kT) - 1/2 \exp(-\Delta_2/kT)}{1 + \exp(-\Delta_1/kT) + \exp(-\Delta_2/kT)}, \quad (80)$$

$$\frac{V_{xx} - V_{yy}}{(4/7)e \langle r^{-3} \rangle_{3d}} = \frac{3/2 [\exp(-\Delta_1/kT) - \exp(-\Delta_2/kT)]}{1 + \exp(-\Delta_1/kT) + \exp(-\Delta_2/kT)}.$$

Коэффициент F в выражении (72) будет равен в этом случае

$$F = \frac{[V_{zz}^2 + 1/3(V_{xx} - V_{yy})^2]^{1/2}}{4/7 e \langle r^{-3} \rangle_{3d}}. \quad (81)$$

Для $kT \ll \Delta_{1,2}$, т. е. для низких температур образца или для очень больших расщеплений, F стремится к единице, т. е. максимально возможный градиент, создаваемый валентной оболочкой, в сжатом вдоль оси C_4 октаэдре равен $\frac{4}{7}e \langle r^{-3} \rangle_{3d}$. Если октаэдр вытянут вдоль оси C_4 , то максимально возможный градиент вследствие того, что нижайшим будет дважды вырожденный уровень, равен $\frac{2}{7}e \langle r^{-3} \rangle_{3d} \cdot e$.

В действительности максимальный градиент не наблюдается, так как он уменьшается спин-орбитальным взаимодействием и градиентом решетки кристалла. Как впервые указал Р. Ингалс [74], влияние спин-орбитального взаимодействия не только уменьшает градиент, но и объясняет температурную зависимость его в низкотемпературной области.

Спин-орбитальное взаимодействие, гамильтониан которого в случае Рассел-Саундеровской связи можно выразить через суммарные орбитальный и спиновый моменты валентной оболочки ($H_{so} = \lambda LS$), частично или полностью снимает вырождение каждого уровня по спину. Волновую функцию нового состояния можно записать в виде

$$\Psi_n = \sum_{i,j}^5 A_{ij}^n \psi_i \chi_j, \quad (82)$$

где ψ_i — орбитальная волновая функция, χ_j — спиновая волновая функция для $S = 2$.

Для получения коэффициентов A_{ij}^n необходимо диагонализировать матрицу (25×25) для гамильтониана, учитывающего действие кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия.

Диагонализация матрицы производилась с помощью вычислительной машины БЭСМ-6. Точная диагонализация только для ${}^5T_{2g}$ состояний в тетрагональном и тригональном кристаллических полях была проведена в работе [73]. В [74] выполнена диагонализация матрицы с учетом 6E_g состояний и ромбической компоненты для большой области значений Δ_1/λ и Δ_2/λ .

Качественно влияние спин-орбитального взаимодействия можно объяснить тем, что под действием H_{so} к волновой функции нижайшего энергетического уровня примешиваются состояния, которые вызывают на ядре градиент электрического поля обратного знака. Например, волновая функция нижнего состояния иона (xy) в сжатом октаэдре с учетом спин-орбитального взаимодействия будет иметь вид

$$\varphi_{xy} = a |xy\rangle \chi_i + b |yz\rangle \chi_j + c |xz\rangle \chi_l. \quad (83)$$

Так как $a^2 + b^2 + c^2 = 1$, то естественно, что градиент, создаваемый таким состоянием, будет меньше, чем градиент от чистого состояния (xy) . Причем наиболее низколежащими будут подуровни с наибольшей примесью других орбитальных состояний. Поэтому в низкотемпературной области, когда «заселены» самые нижние энергетические уровни, с уменьшением температуры градиент электрического поля на ядре уменьшается [74].

Учтем теперь влияние решеточного члена в выражении (71).

В принципе $q_{реш}$ и $\eta_{реш}q_{реш}$ можно получить, вычисляя решеточные суммы по точечным зарядам соседних ионов [87—89]

$$q_{реш} = \sum_i Z_i \left(\frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} \right), \quad (84)$$

$$\eta_{реш}q_{реш} = \sum_i Z_i \left(\frac{3x_i^2 - 3y_i^2}{r_i^5} \right),$$

где Z_i — эффективный заряд i -го иона, который зависит от типа химической связи данного иона со своим окружением. В выражениях (84) необходимо также суммировать по дипольным электрическим моментам соседних ионов. В сложных кристаллических соединениях, таких как слоистые алюмосиликаты, эффективные заряды и дипольные моменты ионов определить сложно. Поэтому проще воспользоваться методом, предложенным Р. Ингалсом [74]. В рамках теории кристаллического поля [13] члены второго порядка в разложении потенциала кристаллического поля по сферическим гармоникам представляют собой взаимодействие квадрупольного момента Q иона с градиентом электрического поля решетки. По аналогии с электронно-ядерным квадрупольным взаимодействием можно записать

$$V_2^0 + (V_2^{+2} + V_2^{-2}) = \frac{e^2 Q_{ион}}{4L(2L-1)} \left\{ q_{реш} [3L_+^2 - L(L+1)] + \right. \\ \left. + \eta_{реш} q_{реш} \cdot \frac{1}{2} (L_+^2 + L_-^2) \right\}, \quad (85)$$

где

$$Q_{\text{ион}} = - \langle L, L | 3z^2 - r^2 | L, L \rangle.$$

Для 5D состояния $L = 2$ и $Q_{\text{ион}} = \frac{4}{7} \langle r^2 \rangle_{3d}$. Сравнивая (85) и (79), получим

$$q_{\text{реш}} = - \frac{4B_2^0}{e^2}, \quad \eta_{\text{реш}} q_{\text{реш}} = - \frac{12B_2^2}{e^2} \quad (86)$$

или в величинах расщеплений уровня ${}^5T_{2g}$

$$q_{\text{реш}} = - \frac{7}{3} \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{e^2 \langle r^2 \rangle_{3d}}, \quad (86')$$

$$\eta_{\text{реш}} q_{\text{реш}} = - 7 \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{e^2 \langle r^2 \rangle_{3d}}. \quad (86'')$$

Функцию F в выражении (72) можно представить теперь как функцию параметров Δ_1 и Δ_2 [74]

$$F = \sqrt{F_q^2 + \frac{1}{3} F_{\eta q}^2}, \quad (87)$$

где

$$F_q = \frac{N^{-1}}{({}^{4/7}) \langle r^{-3} \rangle_{3d}} \sum_n \langle \varphi_n | q | \varphi_n \rangle \exp(-E_n/kT) -$$

$$- \frac{49}{12} \frac{(1 - \gamma_{\infty})(\Delta_2 + \Delta_1)}{(1 - R) e^2 \langle r^{-3} \rangle_{3d} \langle r^2 \rangle_{3d}},$$

$$F_{\eta q} = \frac{N^{-1}}{({}^{4/7}) \langle r^{-3} \rangle_{3d}} \sum_n \langle \varphi_n | \eta q | \varphi_n \rangle \exp(-E_n/kT) -$$

$$- \frac{49}{12} \frac{(1 - \gamma_{\infty})(\Delta_2 - \Delta_1)}{(1 - R) e^2 \langle r^{-3} \rangle_{3d} \langle r^2 \rangle_{3d}},$$

$$N = \sum_n \exp(-E_n/kT).$$

Из выражения (87) видно, что валентный и решеточный вклады имеют противоположные знаки. Это следствие того, что одноименные заряды отталкиваются. Действительно, если октаэдр сжат, знак аксиального градиента решетки отрицателен. Вследствие отталкивания зарядов одного знака нижайшим состоянием электронной оболочки иона Fe^{2+} будет состояние с волновой функцией $[xy]$. Электронная плотность этого состояния максимальна в экваториальной плоскости октаэдра и, следовательно, знак валентного градиента будет положительным.

Таким образом, величину квадрупольного расщепления в спектре ЯГР иона Fe^{2+} можно представить в следующем виде:

$$\Delta = \frac{2}{7} e^2 Q \langle r^{-3} \rangle_{3d} (1 - R) F(\Delta_1, \Delta_2, \lambda, T). \quad (88)$$

При расчете фактора F мы пренебрегли ромбическими и аксиальными добавками четвертого порядка в разложении кристалличе-

С учетом перекрывания $3d$ -электронов с электронами лигандов выражение для величины квадрупольного расщепления в спектре иона Fe^{2+} можно записать [74]

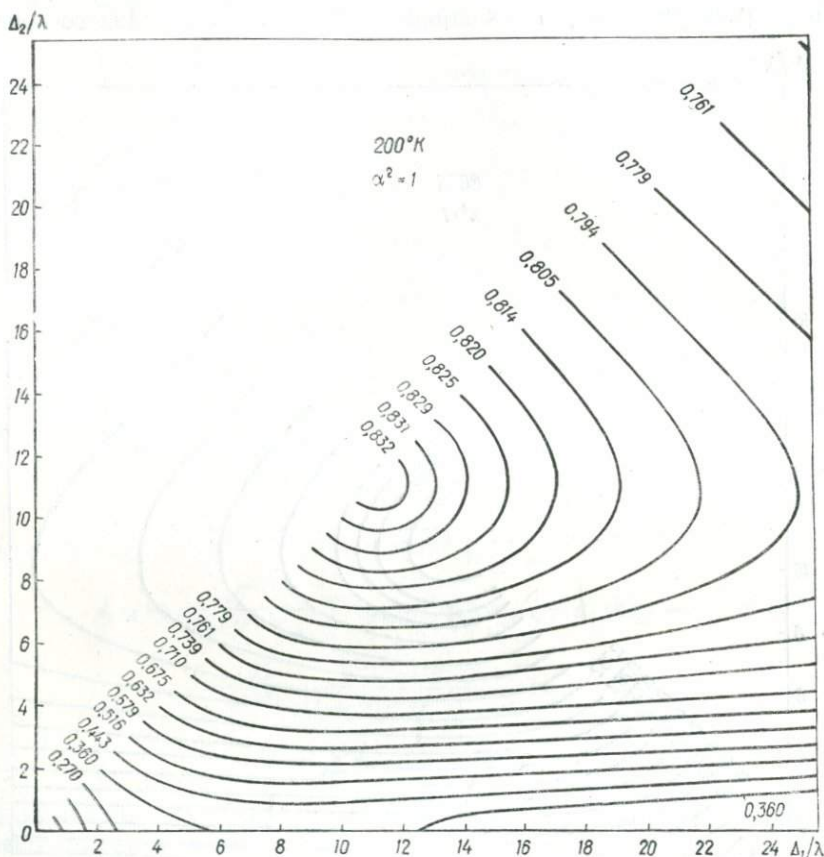


Рис. 38. Номограмма для F , $T = 200^\circ \text{K}$ ($Z \parallel C_4$).

$$\Delta = \frac{2}{7} e^2 Q (1 - R) \langle r^{-3} \rangle_0 \alpha^2 F(\Delta_1, \Delta_2, \alpha^2, \lambda_0, T). \quad (88')$$

Коэффициент F в этом выражении учитывает как спин-орбитальную связь, так и решеточный вклад в градиент на ядре. Последний по сравнению с вкладом валентных электронов для небольших искажений мал. В этом случае F полностью определяется несферическим распределением $3d$ -электронов, существенно зависит от температуры и увеличивается с увеличением искажений октаэдра. С увеличением искажений валентный вклад достигает максимального значения и, далее оставаясь постоянным, практически не зависит от температуры. В этом случае увеличение градиента электрического поля

решетки вызывает уменьшение квадрупольного расщепления в спектре.

Максимального значения F достигает в области $\Delta/\lambda = 11-12$. Начиная с этого значения, F практически не зависит от температуры и уменьшается с увеличением Δ/λ . Таким образом, если считать,

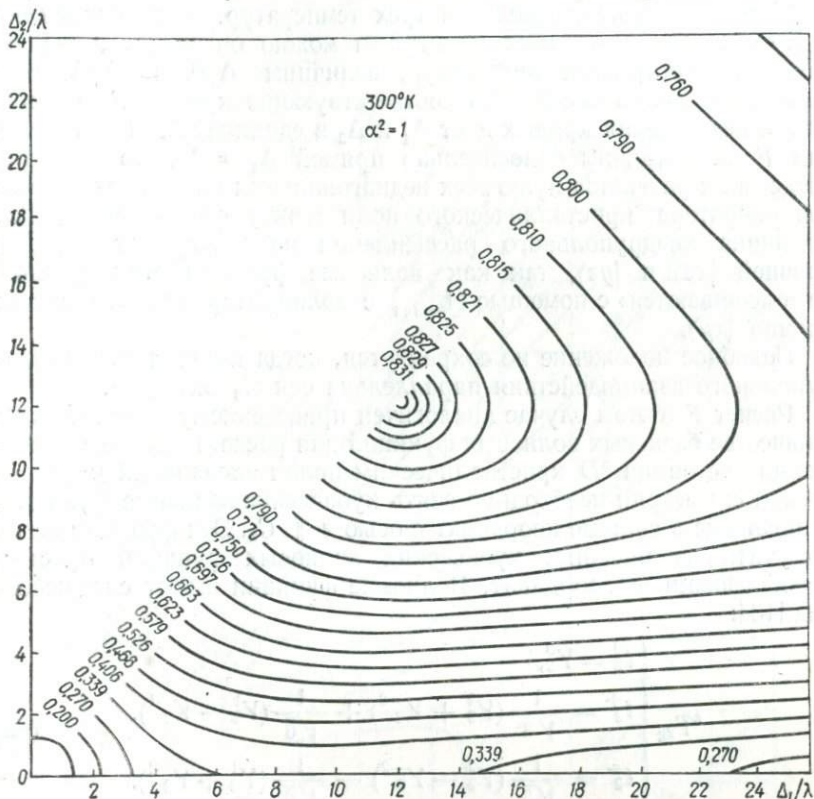


Рис. 39. Номограмма для F , $T = 300^\circ \text{K}$ ($Z \parallel C_4$).

что параметры внутрикristаллического поля B_n^m не меняются с температурой, само наличие или отсутствие температурной зависимости квадрупольного расщепления уже ограничивает область возможных значений параметров B_2^0 и B_2^2 . На рис. 37—39 приведены номограммы значений F в зависимости от Δ_1/λ и Δ_2/λ для $z \parallel C_4$. Каждая линия соответствует уравнению $F(\Delta_1/\lambda, \Delta_2/\lambda) = \text{const}$.

Из номограмм видно, что в области $\Delta_1/\lambda \leq 11-12$ уменьшение F возможно и при росте разности $|\Delta_2 - \Delta_1|$ (увеличивается ромбическая составляющая градиента электрического поля решетки). Данное уменьшение F объясняется, однако, не ростом решеточного члена в выражении (87), как предполагалось в работе Дж. М. Банкрофта [123], а ослаблением валентного вклада из-за уменьшения

одного из Δ_i и связанного с этим увеличения «заселенности» нижайшего из уровней $|xz\rangle$ или $|yz\rangle$ (рис. 36). Именно увеличение ромбичности приводит, по-видимому, к меньшим зависящим от температуры квадрупольным расщеплениям в спектрах ЯГР ионов Fe^{2+} в более искаженных позициях.

Номограммы приведены для трех температур. Как предложено в [74], с помощью таких номограмм можно определить, зная F для соответствующих температур, величины Δ_1/λ и Δ_2/λ . Для этого необходимо совместить соответствующие кривые $F = \text{const}$. Точка пересечения кривых даст Δ_1 и Δ_2 в единицах λ . Номограммы для F симметричны относительно прямой $\Delta_1 = \Delta_2$, что является следствием равенства нулю всех недиагональных матричных элементов оператора кристаллического поля между состояниями ${}^5T_{2g}$. Величина квадрупольного расщепления не зависит от порядка уровней $|xz\rangle$ и $|yz\rangle$, так как волновые функции этих уровней не «смешиваются» с помощью $H_{\text{крисл}}$ с волновой функцией нижнего уровня $|xy\rangle$.

Подобное положение не сохраняется, когда главная ось z квадрупольного взаимодействия параллельна оси C_3 октаэдра.

Расчет F в этом случае аналогичен приведенному выше. Однако в качестве базисных волновых функций для расчета матрицы возмущения состояния 5D кристаллическим полем аксиальной и ромбической симметрии необходимо взять кубические волновые функции, записанные в системе координат с осью $z \parallel C_3$. Эти функции легко получить из прежних кубических волновых функций простым преобразованием координат. Волновые функции имеют следующий вид [13]:

$${}^5T_{2g} \begin{cases} t_2^0 = Y_2^0, \\ t_2^+ = \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) + \frac{1}{\sqrt{6}}(Y_2^1 - Y_2^{-1}), \\ t_2^- = \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) - \frac{1}{\sqrt{6}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}). \end{cases} \quad (89)$$

$${}^5E_g \begin{cases} e^+ = \frac{1}{\sqrt{6}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) + \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_2^{-1} - Y_2^1), \\ e^- = \frac{1}{\sqrt{6}}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) + \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_2^{-1} + Y_2^1). \end{cases}$$

Расстояние между уровнями ${}^5T_{2g}$ и 5E_g , как и прежде, равно $10 Dq$. Дальнейшее снятие вырождения происходит под действием низкосимметричных компонент поля и спин-орбитального взаимодействия. Члены второго порядка в разложении потенциала кристаллического поля по сферическим гармоникам будут иметь прежний вид, так как оси новой системы координат являются главными осями тензора квадрупольного взаимодействия иона Fe^{2+} с градиентом решетки. Низкосимметричными добавками к членам V_4^0 и

V_4^{+2} можно пренебречь, так как они малы по сравнению с V_2^0 и $V_2^{\pm 2}$, тогда

$$H_{\text{крист}} = B_2^0 Y_2^0 + B_2^2 (Y_2^2 + Y_2^{-2}). \quad (90)$$

Если пренебречь недиагональными матричными элементами, т. е. если считать, что $B_2^2 \ll B_2^0$, то схема расщеплений уровня ${}^5T_{2g}$ будет такой же, как на рис. 36. Существенно меняется расщепление уровня 5E_g . Этот уровень расщепляется только в ромбическом поле. Под

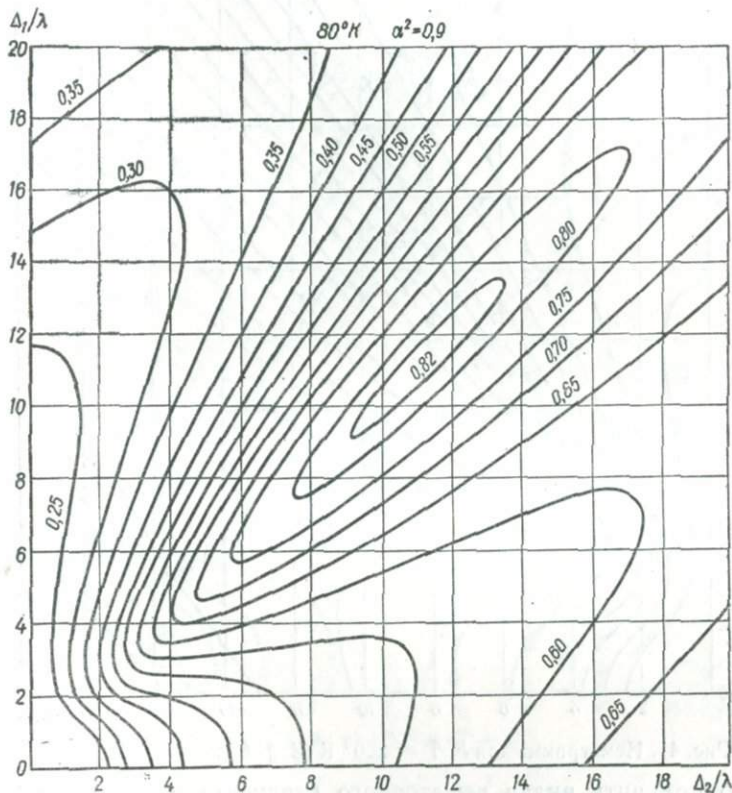


Рис. 40. Номограмма для $F, T = 80^\circ K (Z \parallel C_3)$.

действием аксиального поля уровень ${}^5T_{2g}$ расщепляется на дважды вырожденный уровень с энергией $-\frac{2}{7} B_2^0 (r^2)_{3d}$ и невырожденный уровень с энергией $+\frac{4}{7} B_2^0 (r^2)_{3d}$. В сжатом по оси C_3 октаэдре $B_2^0 < 0$ и невырожденный уровень будет нижним. Вырожденный уровень расщепляется в ромбическом поле на величину $\frac{4}{7} B_2^2 (r^2)_{3d}$, уровень 5E_g — на $\frac{8}{7} B_2^2 (r^2)_{3d}$.

Вводя, как и прежде, параметры Δ_1 и Δ_2 , равные зазору между уровнями ${}^6T_{2g}$ (рис. 36)

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= \frac{6}{7} \langle r^2 \rangle_{3d} \left(B_2^0 - \frac{1}{3} B_2^2 \right), \\ \Delta_2 &= \frac{6}{7} \langle r^2 \rangle_{3d} \left(B_2^0 + \frac{1}{3} B_2^2 \right),\end{aligned}\quad (91)$$

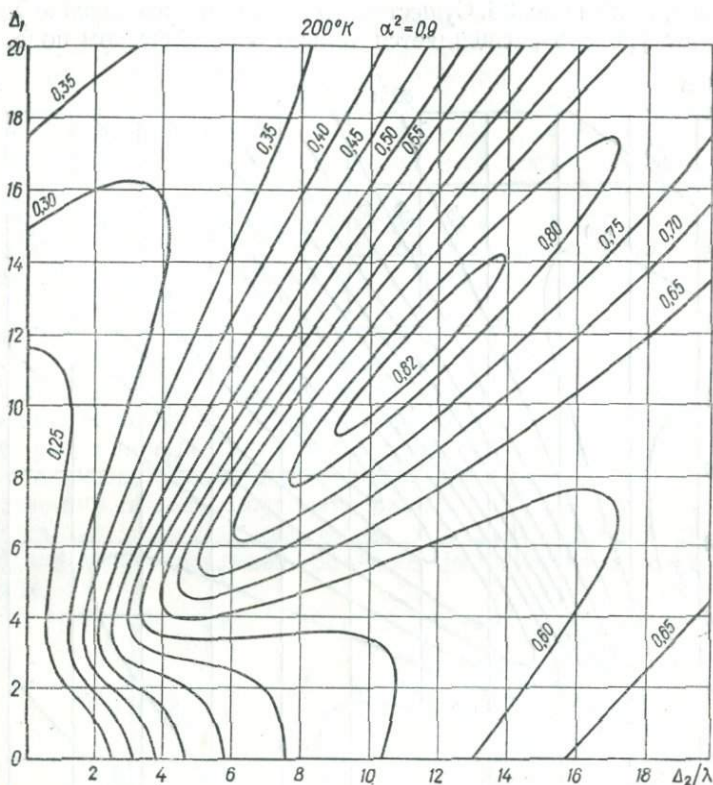


Рис. 41. Номограмма для F , $T = 200^\circ \text{K}$ ($Z \parallel C_3$).

можно получить вклад решеточного градиента в суммарный градиент на ядре в единицах $(A/7) \langle r^{-3} \rangle_{3d}$

$$\begin{aligned}F_{\text{реш}}^{ax} &= -\frac{49}{12} \frac{(1 - \gamma_\infty)(\Delta_1 + \Delta_2)}{(1 - R) e^2 \langle r^2 \rangle_{3d} \langle r^{-3} \rangle_{3d}}, \\ F_{\text{реш}}^{rh} &= -\frac{147}{4} \frac{(1 - \gamma_\infty)(\Delta_2 - \Delta_1)}{(1 - R) e^2 \langle r^2 \rangle_{3d} \langle r^{-3} \rangle_{3d}}.\end{aligned}\quad (92)$$

Полная матрица гамильтониана $H = H_{\text{крст}} + H_{\text{сo}}$ диагонализировалась с помощью ЭЦВМ.

Результаты расчета полного коэффициента F , учитывающего градиент кристаллической решетки и спин-орбитальную связь, при-

ведены в виде номограмм зависимости F от Δ_1/λ и Δ_2/λ для трех температур (рис. 40—42). Характерно, что номограммы не симметричны относительно прямой $\Delta_1 = \Delta_2$. Это происходит из-за наличия недиагонального матричного элемента $\langle t_2^0 | V_2^{\pm 2} | t_2^{\pm} \rangle$. Смешивание t_2^0 и t_2^{\pm} функций зависит от величины расщепления между соответствующими уровнями. Поэтому в принципе с помощью

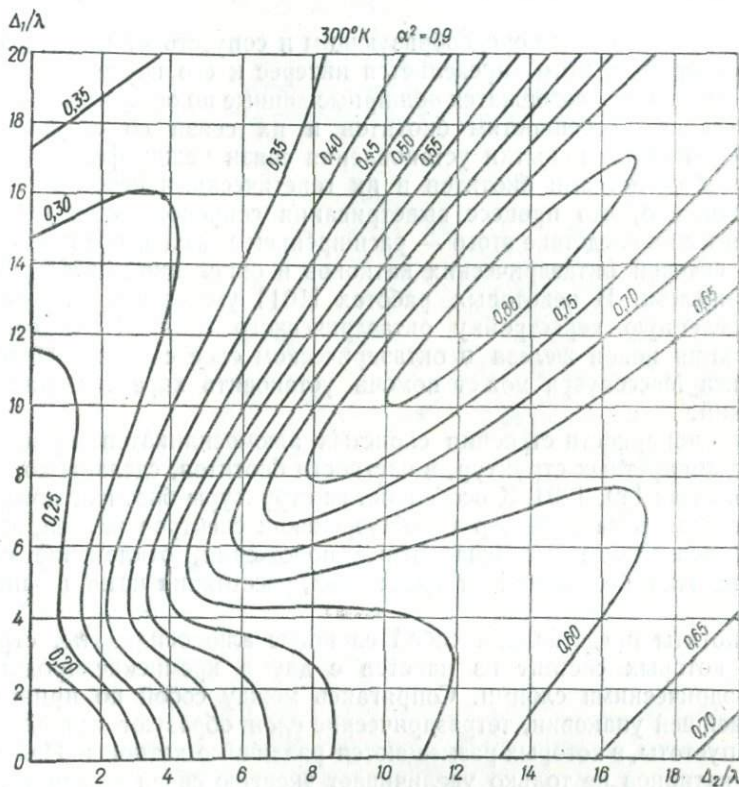


Рис. 42. Номограмма для $F, T = 300^\circ \text{K}$ ($Z \parallel C_3$).

таких номограмм можно установить точный порядок уровней t_2^{\pm} и знак B_2^3 . При вычислении были использованы следующие значения для факторов антиэкранирования и величин $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$, $\langle r^2 \rangle_{3d}$, вычисленных в работах [138—140] на хартрифовских волновых функциях для свободного иона Fe^{2+} : $\langle r^2 \rangle_0 = 1,4 \text{ а. у.}$, $(1 - R) \langle r^{-3} \rangle_0 = 3,3 \text{ а. у.}$, $(1 - \gamma_\infty) = 12$.

При вычислении коэффициента F для случая $z \parallel C_4$ коэффициент ковалентности выбран равным $\alpha^2 = 1$, а для $z \parallel C_3$ $\alpha^2 = 0,9$. Величина квадрупольного момента Q определялась в работах [85,88] из измерения квадрупольного расщепления для Fe^{57} в соединениях трехвалентного железа. Полученное значение $Q = 0,28 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$

согласуется с $Q = (0,29 \pm 0,02) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, вычисленным в [139] из измерения температурной зависимости квадрупольного расщепления в ЯГР-спектре $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [74]. и использованным в (88').

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В БИОТИТЕ

Биотит является порообразующим и сопутствует многим другим минералам, этим определяется интерес к его изучению.

В литературе содержатся обширные данные по основным физико-химическим особенностям биотитов и их связи со структурой.

Особо ценны попытки установления связи между физико-химическими свойствами биотитов и их генетическими особенностями. Установлено, что процесс выветривания сопровождается потерей калия и как следствие этого — расширением межслоевого пространства, потерей октаэдрических катионов и окислением октаэдрического железа. В некоторых работах [101] указывается также на определенную перестройку октаэдрического слоя. Исследование состояния ионов железа в октаэдрическом слое с использованием эффекта Мессбауэра может помочь установить характер этих изменений.

Закономерности строения слоистых алюмосиликатов и расшифровка конкретных структур, в частности биотитов, сделаны во многих работах [49, 120]. К особенностям структуры биотита, которые могут влиять на характер мессбауэровских спектров железа, относятся возможные неэквивалентные положения, отклонение симметрии этих положений от кубической, расстояния катион—анион и др.

Биотиты представляют собой слоистые алюмосиликаты, структура которых состоит из пакетов с двумя кремнекислородными тетраэдрическими слоями. Сопрягаясь между собой по принципу плотнейшей упаковки, тетраэдрические слои образуют октаэдрические пустоты, в которых размещаются различные катионы. Наличие этих катионов не только увеличивает энергию связи между тетраэдрическими слоями, но и существенно влияет на структуру самих тетраэдрических сеток [120]. Для тетраэдрической и октаэдрической сеток общими являются только четыре из шести октаэдрических анионов. Остальные два аниона (гидроксильная группа или фтор) непосредственно связаны с октаэдрическими катионами. Образовавшиеся пакеты (слои тетраэдр — октаэдр — тетраэдр) имеют небольшой нескомпенсированный заряд в основном в результате изоморфного замещения кремния на алюминий в тетраэдрах. Этот заряд компенсируется большими катионами калия, связывающими между собой пакеты.

Описанная структура характерна для многих минералов группы слоистых алюмосиликатов [42]. Различие между ними определяется в основном типом октаэдрических катионов, степенью заселенности октаэдрических пустот и величиной изоморфных замещений кремния на алюминий. В ряду флогопит — биотит характерно почти полное

Таким образом, наиболее существенным искажением октаэдров является их сжатие вдоль оси C_3 идеального октаэдра. На рис. 43 приведена структура октаэдрического биотита слоя с указанием расстояний между ионами, взятыми из [120].

Характер расположения ОН-групп в слое таков, что в октаэдрах они занимают *цис*- и *транс*-позиции, причем на каждую химическую формульную единицу приходится два *цис*- и один *транс*-октаэдр. Согласно [120], симметрия *цис*-октаэдра C_2 , а *транс*-октаэдра C_{2m} , т. е. у *транс*-октаэдра на один элемент симметрии больше. Однако эта разница может не сказаться на параметрах B_2^0 и B_2^2 кристаллического поля, которые определяют квадрупольные расщепления в ЯГР-спектрах ионов железа. Эти константы в свою очередь зависят от отклонений симметрии октаэдра от кубической и в сильной степени от расстояний катион — анион. Средние расстояния катион—анион в *цис*- и *транс*-октаэдрах практически одинаковы, поэтому определяющими оказываются различия в отклонениях симметрии октаэдров от кубической. Из рис. 43 следует, что отклонения, а значит, и градиент электрического поля решетки больше для *цис*-октаэдров. Величина же расщепления в ЯГР спектре иона Fe^{2+} в *цис*-октаэдре по сравнению с *транс*-октаэдром может быть больше или меньше в зависимости от того, наступило или нет насыщение валентного вклада в градиент поля на ядре. Во всяком случае, в спектре ЯГР для ионов железа в октаэдрическом слое можно ожидать два квадрупольных дублета, соответствующих двум неэквивалентным кристаллическим позициям.

Ионы Fe^{3+} могут находиться также в чисто кислородной и промежуточной координациях, которые возникают в октаэдрическом слое при окислении железа с потерей структурных гидроксильных групп.

В спектре ЯГР ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом слое также следует ожидать квадрупольное расщепление, так как катионы несколько смещены из центра полиэдра [120].

Мессбауэровский спектр слоистых алюмосиликатов изучался во многих работах [93, 96—109]. Х. Поллак и др. [93] отмечали, что характерный спектр монокристалла биотита представляет собой асимметричный квадрупольный дублет, параметры которого хорошо согласуются с данными для иона Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии в октаэдрической координации. Авторы выделили в спектре два квадрупольных дублета соответственно двум неэквивалентным положениям ионов Fe^{2+} . Разделение линий поглощения на отдельные дублеты сделано в предположении о наличии в биотите одинакового количества *цис*- и *транс*-позиций (вопреки структурным данным). Параметры дублетов отличаются слабо, поэтому их определение возможно только с помощью электронно-вычислительной машины и при наличии упрощающих предположений. Существенно, что отношение интенсивностей в квадрупольном дублете для монокристалла оказалось равным 1,8 (низкоскоростной пик интенсивнее).

Это позволило определить знак константы квадрупольного расщепления (отрицательный) и вид волновой функции ($13z^2 - r^2$) нижайшего энергетического состояния иона Fe^{2+} .

В работах [96, 98, 99, 103] приводятся параметры спектров биотитов и их сравнительная характеристика по отношению к параметрам спектров других железосодержащих слоистых алюмосиликатов без разделения спектров на составляющие их дублеты. В [98] отмечается лишь, что высокоскоростной пик поглощения меньше по интенсивности и несколько шире низкоскоростного.

Как уже отмечалось, расшифровка спектров монокристаллов биотита затруднена. К тому же на низкоскоростной пик накладывается один из пиков спектра иона Fe^{3+} .

В спектрах порошкообразных полностью разориентированных образцов, при отсутствии эффекта Гольданского и избирательного влияния спин-решеточной релаксации [77], интенсивности линий в дублете должны быть одинаковыми. При этом существенно упрощается расшифровка спектра.

При работе со слоистыми алюмосиликатами трудно достичь полной разориентировки образцов из-за особенностей их кристаллического строения. Л. Х. Бауэну и др. [102] эту трудность удалось преодолеть. В работе не сделано разделение пиков на два квадрупольных дублета. Приравнивание интенсивностей в общем дублете помогло выделить пики трехвалентного железа. Получено хорошее согласие между количествами окисного и закисного железа, определенными химическим и мессбауэровским методами. Из того, что спектры порошков хорошо описываются симметричным дублетом для Fe^{2+} и Fe^{3+} , делается вывод о несущественном влиянии эффекта Гольданского и избирательного действия парамагнитной релаксации на спектры ЯГР биотитов, вопреки предположениям Х. Поллака [93].

Однако поскольку во всех работах отмечается, что в неразрешенном дублете Fe^{2+} ширины линий поглощения неодинаковы, то без разделения спектра на составляющие нельзя достоверно доказать отсутствие указанных эффектов, поэтому выводы работы [102] нельзя считать окончательно доказанными.

В работе [101] также не проведено разделение пиков поглощения от ионов Fe^{2+} в спектрах порошков биотитов. К тому же авторы, по-видимому, работали с неполностью разориентированными образцами (низкоскоростной пик в спектре оказался завышенной интенсивности). В результате в спектр при расшифровке с помощью ЭЦВМ введен дублет ионов Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии, что, по нашему мнению, совершенно не согласуется со структурными данными и положением о преобладающем ионном характере связи в биотите.

В перечисленных работах отмечается, что квадрупольное расщепление в спектре ионов Fe^{2+} практически не зависит от температуры. Однако А. С. Марфунин с сотрудниками [97], исследуя флогопит и другие алюмосиликаты, показали, что Δ в спектре ионов Fe^{2+}

зависит от температуры. В этой работе спектр поглощения был разделен графическим методом на два симметричных дублета, хотя способ приготовления образца исключал возможность получения полностью разориентированного образца.

В работе [105] применен специальный метод для разориентировки образцов, похожий на предложенный в [111] для разориентировки каолинита. Порошок слюды смешивался с раствором термопластической резины в спирте, который затем испарялся. При размерах частиц менее $5 \mu\text{т}$ E. S. D. образец получался полностью разориентированным. Узкая линия излучения γ -квантов Co^{57} в Pd (ширина линии поглощения для тонкого поглотителя из калиевого ферроцианида равнялась $0,28 \text{ мм/сек}$) позволила получить в этой работе хорошо разрешаемые на два симметричных дублета спектры. Внутренний дублет с меньшим расщеплением, согласно концепции Дж. М. Бэнкрофта и др. [81] (чем меньше расщепления в спектре ионов Fe^{2+} , тем больше отклонение симметрии октаэдра от кубической), был приписан авторами [105] ионам Fe^{2+} в *цис*-позиции, а внешний, более интенсивный дублет,— *транс*-позиции. Такой подход на основании имеющихся в этой же работе данных вынуждает предположить, что *цис*-позиция в биотите искажена сильнее, чем в мусковите. Это, как известно [120, 50], противоречит рентгеноструктурным данным. Несмотря на ошибочность сделанной интерпретации, в работе показана принципиальная возможность расшифровки спектров разориентированных образцов с помощью симметричных квадрупольных дублетов. Этот результат несколько неожидан, поскольку для структуры слюд характерна резкая анизотропия и эффект Гольданского должен быть существенным.

В работе [105] впервые при исследовании слюд методом ЯГР сделана попытка установить характер распределения различных катионов по неэквивалентным октаэдрическим позициям. Отмечено, что хотя четкого упорядочения ионов Fe^{2+} в биотите и флогопите не обнаружено, все же есть тенденция к предпочтительному заселению этими ионами более симметричной *транс*-позиции.

Несколько ранее в работе [104] были опубликованы аналогичные данные для природного биотита с 34,6% FeO и синтетического аннита. Большое количество двухвалентных ионов железа дало возможность провести однозначную интерпретацию спектра. После обработки спектров компьютером оказалось, что более интенсивный дублет с большим квадрупольным расщеплением можно приписать только ионам Fe^{2+} в *цис*-октаэдре, так как соответствующий формульный коэффициент оказался больше единицы. На основании этого, не подвергая сомнению выводы [81], авторы вынуждены были утверждать, что *цис*-октаэдр менее искажен, чем *транс*-октаэдр, поскольку для ионов Fe^{2+} в *цис*-октаэдре квадрупольное расщепление больше. Это утверждение противоречит структурным данным и выводам предыдущей работы [105]. Интересно поэтому было получить независимые суждения о характере искажения

октаэдрических позиций, тем более, что они часто являются, по мнению Р. Бэрнса [106], причиной упорядоченного распределения ионов переходной группы железа по неэквивалентным позициям. Эти данные можно получить, как указал Р. Ингалс [74], исследуя температурную зависимость квадрупольного расщепления. Характеристикой искажений в этом случае являются некубические параметры внутрикристаллического поля. В частности, с помощью номограмм Р. Ингалса можно получить константы квадрупольного взаимодействия иона Fe^{2+} с градиентом электрического поля решетки B_2^0 и B_2^2 , которые описывают с точностью до членов четвертого порядка соответственно аксиальное и ромбическое искажения октаэдра.

Таблица 10

Химические анализы биотитов и флогопита, вес. %

№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	F
1	33,43	3,45	18,05	6,88	16,61	—	8,73	0,28	0,16	7,98	0,22	4,04	—
2	34,47	2,18	16,03	7,39	19,05	0,37	6,70	0,28	0,39	9,32	0,12	3,55	0,45
3	34,87	1,73	16,93	7,68	17,69	0,37	6,99	0,42	0,22	9,03	0,15	3,45	0,55
4	34,08	2,30	18,25	5,05	17,55	0,05	9,09	0,28	0,29	9,48	0,16	4,08	0,35
5	34,42	3,08	20,01	4,76	15,28	0,06	8,66	0,28	0,48	9,49	0,08	3,24	—
6	33,52	3,20	16,51	4,23	23,09	0,06	6,37	0,56	0,51	8,43	0,30	3,35	0,40
7	34,15	2,08	17,20	6,06	19,79	0,23	6,94	0,35	0,53	8,91	0,4	3,56	0,28
8	34,36	1,79	16,24	6,05	19,79	0,23	7,01	0,70	0,39	8,98	0,71	3,84	0,36
9	35,60	2,82	15,63	0,19	21,24	0,28	9,97	0,53	0,62	9,01	0,15	3,64	0,27
10	34,55	3,53	15,86	4,90	20,95	0,22	6,85	0,29	0,64	8,48	0,17	3,38	0,12
11	38,00	1,66	15,96	4,01	11,95	0,31	14,67	0,27	0,74	9,42	0,14	2,74	0,14
12	34,37	2,32	14,68	7,26	13,86	0,07	11,53	0,95	1,30	7,06	0,68	3,84	0,14
13	37,00	1,04	15,92	4,23	2,70	0,08	23,05	Сл	0,70	8,75	0,76	5,35	0,36

С этой целью были исследованы биотиты, химические составы которых приведены в табл. 10. Как и в [93, 98, 99, 101—105], спектры ЯГР биотитов (рис. 44) состоят из интенсивного квадрупольного дублета ионов двухвалентного и менее интенсивного пика ионов трехвалентного железа.

Для уменьшения количества определяемых параметров спектра образцы растирались вместе с сахаром и засыпались в вертикальную плоскую кювету, толщина которой была подобрана из условия плотности 40 мг/см² образца. Такая плотность обеспечивает линейную зависимость между концентрацией железа и интенсивностью линий поглощения в спектре ЯГР биотита [102]. Разориентирующее действие описанного способа приготовления образцов проверялось на спектре ЯГР циннвальдита. Известно [100], что мессбауэровский спектр циннвальдита состоит практически из одного квадрупольного дублета ионов Fe^{2+} . В [100] указывается на незначительное уширение высокоскоростного пика относительно низкоскоростного. Наш анализ ЯГР спектра монокристалла циннвальдита с помощью компьютера показал, что ширины линий в квадрупольном дублете

совпадают с точностью до 0,01 мм/сек. Спектр монокристалла циннвальдита (рис. 45), плоскость спайности которого перпендикулярна направлению распространения гамма-квантов, имеет характерный несимметричный вид. Максимальное отношение интенсивностей низкоскоростного пика к высокоскоростному равно 2,2 : 1 (в [93] это отношение для биотита равно 1,8). Это дает возможность предположить, согласно выражению (69), что низкоскоростной пик поглощения в спектре ЯГР циннвальдита соответствует переходу $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, а высокоскоростной пик $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$.

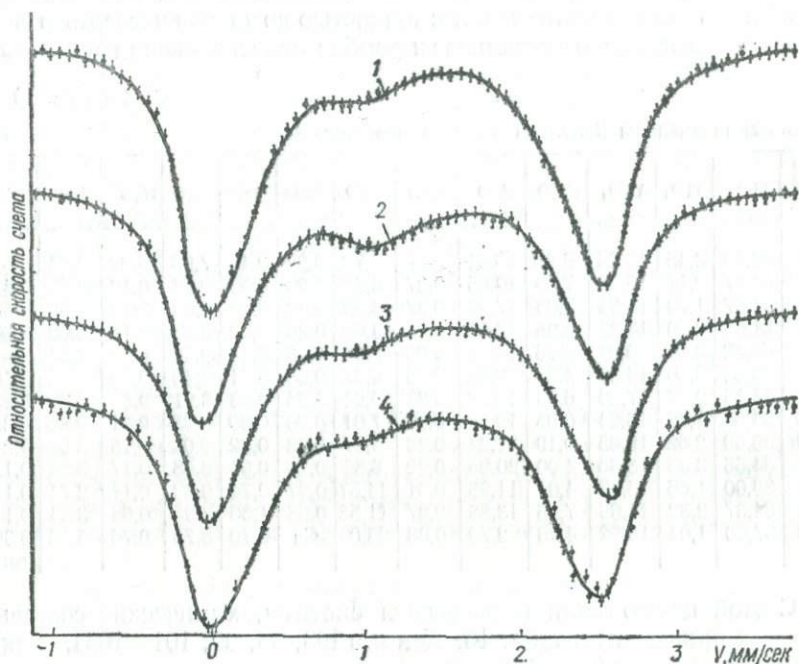


Рис. 44. Спектры ЯГР железа в биотитах (цифрами обозначены номера образцов).

Отличие от теоретического отношения интенсивностей, определяемого выражением (69), в спектре монокристалла циннвальдита можно объяснить отклонением главной оси z тензора квадрупольного взаимодействия иона Fe^{2+} с кристаллическим полем от перпендикуляра к плоскости спайности и наличием ромбической компоненты в квадрупольном взаимодействии.

От приготовленного с помощью описанного выше способа порошка циннвальдита наблюдается спектр в виде симметричного дублета (см. рис. 45) с такой же шириной линий, как и в спектре монокристалла. В [96] отмечается, что растирание образцов слоистых алюмосиликатов приводит к некоторому уширению линий поглощения в спектре ЯГР. Это связывается с разрушением структуры и влиянием сильно развитой поверхности на градиент электри-

ческого поля в октаэдрическом слое. Авторы, однако, не приводят значений ширины линий. В нашем исследовании влияние растирания не замечено. Из сравнения спектров монокристалла и порошка циннвальдита видно также, что растирание образца практически не вызывает окисления железа в количествах, ощутимых для ЯГР-метода. Поэтому такая процедура приготовления образцов применялась для всех слоистых железосодержащих алюмосиликатов.

При обработке спектров с помощью компьютера интенсивности в каждом квадрупольном дублете задавались одинаковыми. В спектрах всех исследованных образцов квадрупольное расщепление зависит от температуры. Детально исследована температурная зависимость Δ в спектре образца 12 (табл. 11 *). Спектр ЯГР этого биотита состоит из несимметричных линий поглощения, которые

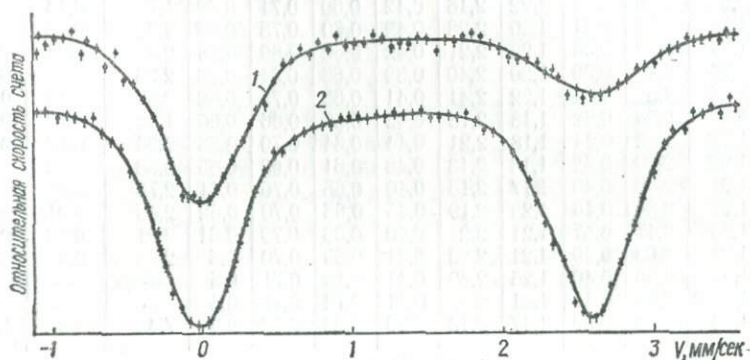


Рис. 45. Спектры ЯГР железа в циннвальдитах:

1 — монокристалл; 2 — порошок.

ясно указывают на наличие двух квадрупольных дублетов от ионов Fe^{2+} , и разделен нами на три квадрупольных дублета: два от ионов Fe^{2+} и один от ионов Fe^{3+} . В структуре биотита возможно несколько неэквивалентных позиций ионов Fe^{3+} , однако вследствие малой интенсивности линий поглощения и их перекрытия с линиями от Fe^{2+} обычно не удается разделить дублеты от разных позиций ионов Fe^{3+} .

Анализ спектра с помощью метода наименьших квадратов на вычислительной машине показал, что при допущении равенства интенсивностей в дублете можно получить приемлемое значение $\chi^2 \sim 300$ (для 256 экспериментальных точек и при 12 искомым параметрах теоретически допустимое значение $\chi^2 = 290$).

При обработке приняты равными также полуширины в каждом дублете. Такое допущение оправдано, поскольку неравенство полуширин линий в квадрупольном дублете возможно только при неэквивалентном воздействии спин-решеточной релаксации на переходы $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ и $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$. (И если бы этот эффект был

* Изомерные сдвиги всюду указаны относительно источника Fe^{57} в нержавеющей стали. Для перехода к δ относительно стандартного поглотителя необходимо добавить величину $+0,17$ мм/сек.

существенен для слоистых алюмосиликатов, он проявился бы и в спектре порошка циннвальдита).

Определение расщепления нижайшего уровня иона ${}^5T_{2g}$ в кристаллическом поле октаэдров биотита сделано при следующем допу-

Таблица 11

Параметры ЯГР спектров биотитов и флогопита ($T=300^\circ\text{K}$)

№ образца	$\text{Fe}_{\text{ц}}^{2+}$			$\text{Fe}_{\text{гп}}^{2+}$			Fe^{3+}			$\frac{F_{\text{ц}}^{2+}}{F_{\text{гп}}^{2+}}$	$\frac{F_{\text{ц}}^{3+}}{F_{\text{гп}}^{2+}}$	$\frac{F_{\text{ц}}^{3+}}{F_{\text{гп}}^{2+}}$ ягр	$\frac{F_{\text{ц}}^{3+}}{F_{\text{гп}}^{2+}}$ хим
	δ	Δ	Γ	δ	Δ	Γ	δ	Δ	Γ				
1	1,25	2,60	0,42	1,22	2,16	0,42	0,60	0,71	0,59	1,7	0,14	0,38	
2	1,24	2,47	0,41	1,20	2,28	0,42	0,60	0,78	0,65	2,21	0,35	0,35	
3	1,24	2,48	0,38	1,20	2,21	0,42	0,62	0,89	0,68	2,3	0,34	0,39	
4	1,24	2,48	0,39	1,20	2,40	0,39	0,65	0,84	0,63	2,26	0,21	0,26	
5	1,25	2,51	0,41	1,22	2,41	0,41	0,65	0,75	0,62	2,57	0,14	0,28	
6	1,21	2,58	0,42	1,18	2,13	0,42	0,59	0,66	0,66	1,92	0,19	0,16	
7	1,22	2,62	0,44	1,18	2,21	0,44	0,64	0,70	0,55	2,35	0,17	0,27	
8	1,22	2,60	0,42	1,18	2,13	0,48	0,61	0,63	0,55	2,38	0,13	0,27	
9	1,21	2,59	0,40	1,17	2,18	0,40	0,65	0,76	0,61	2,75	0,2	0,01	
10	1,27	2,61	0,40	1,23	2,19	0,45	0,65	0,70	0,62	2,45	0,21	0,21	
11	1,23	2,47	0,37	1,21	2,2	0,40	0,63	0,79	0,61	2,81	0,26	0,3	
12	1,24	2,68	0,40	1,21	2,22	0,41	0,63	0,70	0,5	2,56	0,3	0,47	
12	1,29*	2,86	0,40	1,25	2,40	0,41	0,68	0,71	0,5	—	—	—	
12	1,34**	2,96	0,41	1,31	2,57	0,41	0,72	0,71	0,5	—	—	—	
13	1,24	2,68	0,39	1,17	2,13	0,39	0,52	0,72	0,8	7,4	0,6	1,4	

* — температура образца 200°K , ** — 80°K .

щении относительно структуры кристаллического поля минерала: основное искажение октаэдров связано со сжатием их вдоль оси S_3 идеального октаэдра. Поэтому главную ось z тензора квадрупольного взаимодействия совместим с перпендикуляром к плоскости спайности. Две другие оси будут тогда в плоскости октаэдрического слоя. Одна из них совпадает с осью S_2 октаэдров, которая является для них общей. В этом случае можно воспользоваться номограммами, приведенными на рис. 40 — 42.

Согласно выражению (88') для квадрупольного расщепления, коэффициент F для любой температуры равен

$$F_{\text{экс}} = \frac{\Delta (\text{м.м./сек})}{\alpha^2 \cdot 5,57}. \quad (93)$$

Коэффициент ковалентности α^2 для ионов Fe^{2+} в слоистых алюмосиликатах ранее не определялся, однако предполагалось преобладание ионного характера связи. Действительно, для ионов Fe^{3+} в мусковите на основании измерения параметров Рака из оптических спектров поглощения [118] $\alpha^2 = 0,85$. Учитывая, что ионам Fe^{2+} соответствует более ионный тип связи, примем для ионов Fe^{2+} в слоистых алюмосиликатах $\alpha^2 = 0,9$. Используя значения Δ из табл. 11, получаем в зависимости от температуры сле-

дующие значения коэффициентов $F_{\text{эксп}}$ с точностью $\pm 0,01$ (F_1 — внешний дублет, F_2 — внутренний дублет):

	80° К	200° К	300° К
F_1	0,59	0,57	0,53
F_2	0,51	0,48	0,44

Кривые, соответствующие различным температурам, пересекаются приблизительно в двух точках, координаты которых определяют значения Δ_1/λ и Δ_2/λ (см. рис. 40—42). Для внешнего дублета $\Delta_1/\lambda = 4 \pm 0,5$ и $\Delta_2/\lambda = 6,0 \pm 1$, а для внутреннего $\Delta_1/\lambda = 3 \pm 0,5$ и $\Delta_2/\lambda = 5,0 \pm 1$. Для более точного определения Δ_i/λ полученные значения варьировались и для каждой пары значений вычислялась температурная зависимость F . Наиболее приемлемыми оказались следующие пары значений Δ_i/λ : $\Delta_1/\lambda = 4,5$, $\Delta_2/\lambda = 6,5$ и $\Delta_1/\lambda = 3,2$, $\Delta_2/\lambda = 5,0$. Для них получены соответственно следующие коэффициенты F , хорошо согласующиеся с экспериментальными значениями (рис. 46):

	80° К	200° К	300° К
F_1	0,585	0,578	0,535
F_2	0,504	0,494	0,437

Такой метод определения Δ_i/λ оправдан, если Δ_i не зависят от температуры образца. Для биотита это условие выполняется, так как расщепление в спектре ионов Fe^{3+} от температуры практически не зависит (см. табл. 11).

С помощью величин расщеплений уровня ${}^5T_{2g}$ для иона Fe^{2+} в двух неэквивалентных позициях можно определить константы внутрикристаллического поля решетки, характеризующие степень искажения кубической симметрии кристаллического поля. Для дублета с большим расщеплением

$$B_2^0 \langle r^2 \rangle = 580 \text{ см}^{-1}, B_2^2 \langle r^2 \rangle = 315 \text{ см}^{-1},$$

а для дублета с меньшим расщеплением

$$B_2^0 \langle r^2 \rangle = 430 \text{ см}^{-1}, B_2^2 \langle r^2 \rangle = 280 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, величины B_2^0 и B_2^2 , характеризующие аксиальную и ромбическую составляющие градиента электрического поля решетки, для октаэдрических позиций в биотите находятся в области значений, когда рост B_2^0 вызывает увеличение квадрупольного расщепления в спектре ЯГР ионов Fe^{2+} .

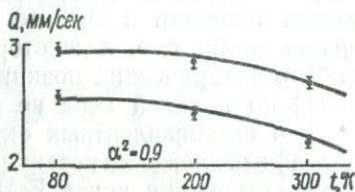


Рис. 46. Температурная зависимость Δ для ионов Fe^{2+} в биотите.

В работе [104] для высокожелезистого биотита, а также в нашей работе [108] показано, что дублет с большим расщеплением соответствует ионам Fe^{2+} в *цис*-октаэдрах, а с меньшим расщеплением — в *транс*-октаэдрах.

Из полученных значений расщеплений уровня ${}^5T_{2g}$ следует также, что энергия стабилизации ионов Fe^{2+} за счет градиента электрического поля больше в *цис*-октаэдре, чем в *транс*-октаэдре.

Если все остальные члены в разложении потенциала кристаллического поля по сферическим гармоникам (см. выражение (74)) одинаковы для этих позиций, то неравенство в величинах градиента может привести в биотите к увеличению сродства ионов Fe^{2+} к *цис*-позиции, т. е. к некоторой упорядоченности заселения ионами Fe^{2+} октаэдрических позиций в биотите. Оптические исследования [119] по крайней мере не выявляют различий в спектрах ионов Fe^{2+} в неэквивалентных октаэдрах. Что касается нулевого члена ($l = 0$) в разложении потенциала, который дает основной вклад в энергию растворения ионов Fe^{2+} в решетке кристалла, то сведений о нем нет. Этот член зависит от величины эффективных зарядов взаимодействующих ионов и среднего расстояния между ними. В структуре биотита *цис*- и *транс*-позиции в этом смысле должны быть эквивалентны, так как средние расстояния катион—анион в этих позициях практически одинаковы (2,076 Å и 2,075 Å соответственно [120]), а анионы общие. По этой же причине фактор совместимости размеров иона и позиции, который вводится Р. Бэрнсом [106] для предсказания упорядоченности в заселении, также не имеет значения. Во всяком случае, разница в градиентах электрического поля решетки в *цис*- и *транс*-позициях для ионов Fe^{2+} дает право говорить о возможности некоторой предпочтительности заселения этими ионами *цис*-октаэдров.

Выявить большее сродство ионов Fe^{2+} к *цис*-позиции в биотитах, по-видимому, трудно, так как на закон распределения ионов железа по октаэдрическому слою влияет наличие большого количества ионов магния, которые имеют несколько меньшие размеры и являются конкурирующими при заполнении октаэдрических пустот [106].

В образцах с малым содержанием Mg соответственно увеличивается содержание железа. В этом случае распределение определяется просто соотношением количества *цис*- и *транс*-октаэдров. В пределе в анните при полном заселении всех позиций ионами железа отношение $Fe_{ц}^{2+} : Fe_{тр}^{2+}$ равно 2 : 1. Уменьшение же концентрации железа приведет в пределе к флогопиту. Поэтому были выбраны образцы биотитов с содержанием железа в пересчете на кристаллохимическую формулу порядка единицы. В качестве критерия упорядоченности заселения неэквивалентных позиций выбрано отношение количества ионов Fe^{2+} в *цис*-октаэдре к количеству ионов Fe^{2+} в *транс*-октаэдре, которое измерялось по отношению соответствующих площадей в спектре ЯГР биотитов.

Для тонких образцов отношение площадей линий поглощения в ЯГР спектре, соответствующих разным позициям, равно [95, 124, 125]

$$\frac{S_1}{S_2} = C \frac{N_1}{N_2}, \quad (94)$$

где N_i — концентрация ядер Fe в i -й позиции.

$$C = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \cdot \frac{G(N_1)}{G(N_2)} \cdot \frac{f_1}{f_2}, \quad (94')$$

где Γ_i — ширина на полувысоте линии поглощения, $G(N_i)$ — фактор насыщения поглощения, f_i — коэффициент поглощения мессбауэровских квантов источника в образце без потери энергии на отдачу ядра.

Ширины линий поглощения в биотите, соответствующие неэквивалентным позициям, по-видимому, должны быть одинаковы. Наблюдаемое различие в ширинах линий, так как оно не зависит от температуры, вызвано небольшими изменениями в величинах градиента поля за счет вариаций в катионном составе во второй координационной сфере по отношению к данной позиции. Поэтому в действительности уширенная линия (обычно соответствующая *транс*-позиции) является суперпозицией отдельных линий поглощения. Коэффициенты f_i в *цис*- и *транс*-октаэдре также должны быть одинаковыми, так как октаэдры мало отличаются энергетически.

Факторы насыщения, если выбраны достаточно тонкие образцы (о чем можно судить по линейности изменения амплитуды поглощения при изменении плотности образца), также одинаковы.

Поэтому можно записать

$$\frac{S_{\text{ц}}}{S_{\text{тр}}} = \frac{N_{\text{ц}}}{N_{\text{тр}}}. \quad (95)$$

Точность разделения спектров на отдельные линии поглощения ограничивается соотношением между полушириной и расстоянием между пиками линий поглощения [95]. Если расстояние между пиками меньше $\Gamma/2$, то линии разделить невозможно. Для биотита часто оказывается, что линии, составляющие низкоскоростной пик поглощения, перекрываются именно таким образом. Однако в данном случае разделению линий способствуют хорошо разрешаемые высокоскоростные пики поглощения в квадрупольном дублете. На первом этапе обработки спектров задавалось жесткое равенство амплитуд и ширин линий поглощения в каждом дублете. Ширины линий разных дублетов ионов Fe^{2+} также приравнивались между собой. При последующей обработке, если не достигалось приемлемое χ^2 , равенство ширин задавалось только внутри дублета. Снятие условия равенства амплитуд обычно не приводило к улучшению χ^2 . Для получения более точных результатов спектры ЯГР каждого образца снимались несколько раз. Воспроизводимость в определении отношения площадей составляла 10–20%, а в определении положения пиков спектров Fe^{2+} — $\pm 0,02$ мм/сек. С точностью до 10% воспроизводилось отношение площади под пиками поглощения

от ионов Fe^{3+} к общей площади под пиками поглощения от ионов Fe^{2+} . Однако положение пиков Fe^{3+} определяется с точностью $\pm 0,04$ мм/сек. Линии поглощения от ионов Fe^{3+} представляют собой, по-видимому, суперпозицию перекрывающихся дублетов. Разрешить их из-за малой интенсивности линий не представляется возможным. По этой же причине, вероятно, не удалось во многих случаях получить теоретически приемлемое χ^2 .

Результаты обработки представлены в табл. 11 и 12 вместе с формульными коэффициентами для основных октаэдрических катионов.

Для некоторых образцов отношение $Fe_{ц}^{2+} : Fe_{тр}^{2+}$ выше статистического (2 : 1), что уже указывает на некоторое предпочтение

Таблица 12

Формульные коэффициенты ионов Fe^{2+} и Mg и отношение заселенности *цис*-, *транс*-октаэдров ионами Fe^{2+} в биотите

№ образца	Mg ²⁺	$Fe_{ц}^{2+}/Fe_{тр}^{2+}$	$Fe_{ягп}^{2+}$	№ образца	Mg ²⁺	$Fe_{ц}^{2+}/Fe_{тр}^{2+}$	$Fe_{ягп}^{2+}$
1	0,99	1,7	1,28	7	0,80	2,35	1,39
2	0,77	2,21	1,24	8	0,81	2,38	1,45
3	0,80	2,3	1,18	9	1,14	2,75	1,14
4	1,04	2,26	1,17	10	0,79	2,45	1,36
5	0,97	2,57	1,08	11	1,60	2,81	0,75
6	0,75	1,92	1,48	12	1,33	2,56	0,89

к заселению *цис*-позиции ионами Fe^{2+} . Обращает внимание также то, что с увеличением количества Mg и одновременным уменьшением Fe^{2+} , как правило, отношение $Fe_{ц}^{2+} : Fe_{тр}^{2+}$ увеличивается. Это указывает на то, что ионы Mg^{2+} в большей степени стремятся занять *транс*-позиции.

Нами замечено, что отношение $Fe_{ц}^{2+} : Fe_{тр}^{2+}$ в биотитах изменяется в процессе выветривания. Предположение о большей энергии стабилизации иона Fe^{2+} в *цис*-позиции означает, что при выветривании, сопровождающемся при окислении железа выносом октаэдрических катионов [102, 109, 121], прежде всего должны удаляться ионы Fe^{2+} из *транс*-позиции, т. е. отношение $Fe_{ц}^{2+} : Fe_{тр}^{2+}$ должно расти.

Отмеченное положение проверялось исследованием специально подобранных серий железо-магнезиальных слюд, в которых представлены биотиты с резко различными химическими составами и продукты их гипергенного изменения: гидробиотиты и вермикулит (табл. 13).

Обр. 1 — умеренно глиноземистый биотит с серией базальных отражений, кратных $d/n = 10,03$ Å. Следы гидратации на рентгено-

граммах весьма слабые и отражаются лишь в расширении пика 001 и наличии малонинтенсивного рефлекса 8,19 Å. Образец заметно насыщен Fe²⁺. Продукт вермикулитизации этой слюды представлен обр. 2. По диффрактограммам последнего обнаруживается правильное чередование вермикулитовых ($d/n = 14,51$ Å) и гидробиотитовых слоев. В переслаивании типа ВГБВГБ гидробиотит фиксирует-

Таблица 13

Химические анализы биотитов и их гидратированных аналогов (формульные коэффициенты)

№ образца	K	Na	Ca	Mg	Al _{VI}	Ti	Fe ³⁺	Fe ²⁺
1	0,80	0,03	0,06	—	0,11	0,26	0,37	0,95
2	0,33	—	0,15	0,1	0,03	0,25	0,96	0,19
3	0,72	0,04	0,07	—	0,03	0,05	0,14	0,33
4	—	—	0,22	0,41	—	0,02	0,12	0,22
5	0,82	0,02	0,02	—	0,36	0,18	0,3	1,13
6	0,78	0,07	0,02	0,02	0,43	0,13	0,4	0,89
7	0,22	0,10	0,10	0,05	0,5	0,15	0,79	0,41

№ образца	Mg	Mn	Si	Al _{IV}	Fe _{IV} ³⁺	OH ⁻	H ₂ O
1	0,95	—	2,73	1,27	—	2,00	0,42
2	1,02	—	2,75	1,25	—	2,00	2,17
3	2,60	—	2,76	1,24	—	1,80	—
4	2,64	—	2,51	1,46	0,03	2,00	5,1
5	0,75	0,04	2,76	1,24	—	1,80	—
6	0,68	0,03	2,85	1,15	—	2,00	0,21
7	0,58	0,01	2,81	1,19	—	2,00	2,44

ся серией базальных отражений, кратных $d/n = 23,82$ Å, что соответствует чередованию биотитовых и вермикулитовых прослоек в пропорции, близкой 1 : 1.

Согласно табл. 13, резкое окисление железа сопровождается уменьшением его в минерале и сокращением общей суммы октаэдрических катионов в связи с изоморфизмом типа $2R^{3+} \rightarrow 3R^{2+}$ и ограниченным переходом Mg²⁺ в межслоевую область минерала. Процесс окисления Fe²⁺ и формирования межслоевых пакетов протекает с выщелачиванием калия. По данным спектров ЯГР фиксируется сильное окисление железа и практически полное его отсутствие в *транс*-позициях.

Если допустить одинаковую скорость окисления железа в неэквивалентных позициях, то полученное уменьшение «заселенности» *транс*-октаэдров ионами Fe²⁺ можно объяснить только преимущественным выносом его из этой позиции.

Тождественный эффект наблюдался и при вермикулитизации флогопита из Среднего Побужья (обр. 3). Процесс гидролиза, как видно из химических данных и ЯГР-спектров, сопровождался умеренным выносом алюминия и локализацией части окисного железа в алюмокремнекислородных тетраэдрах (на спектре ЯГР отмечается дублет с параметрами $\Delta = 0,49$ и $\delta = 0,43$, характерными для иона Fe^{3+} в тетраэдрической координации [81, 107]). Отношение «заселенности» *цис*- и *транс*-позиций ионами Fe^{2+} возрастает, что увязывается с потерей железа из *транс*-позиций (табл. 14).

Таблица 14

Параметры ЯГР спектров биотитов и их гидратированных аналогов

№ образца	$Fe_{ц}^{2+}$			$Fe_{гр}^{2+}$			Fe^{3+}			$\frac{Fe_{ц}^{2+}}{Fe_{гр}^{2+}}$	$\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}\right)_{ЯГР}$	$\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}\right)_{XMM}$
	δ	Δ	Γ	δ	Δ	Γ	δ	Δ	Γ			
1	1,22	2,57	0,44	1,20	2,1	0,44	0,6	0,65	0,68	2,2	0,26	0,43
2	1,22	2,58	0,44	—	—	—	0,6	0,7	0,65	—	6,0	5,6
3	1,26	2,64	0,38	1,28	2,16	0,38	0,56	1,17	0,65	2,7	0,46	0,47
4	1,26	2,70	0,29	1,25	2,21	0,3	0,43	0,49	0,53	5,0	0,48	0,60
5	1,23	2,64	0,40	1,22	2,10	0,41	0,54	0,68	0,68	2,5	0,3	0,3
6	1,22	2,63	0,42	1,20	2,14	0,42	0,55	0,56	0,7	3,1	0,31	0,5
7	1,23	2,67	0,36	—	—	—	0,52	0,68	0,57	—	1,73	2,1

Серия обр. 5—7 отобрана из мономинерального обособления биотита из крупнозернистого пегматита в карьере близ с. Елисеевки в Приазовье. Выветривание существенно изменило окраску железомagneзиальных слюд: 1) внешняя зона (наиболее подверженная гипергенному воздействию) содержит рыжевато-коричневые гидробиотиты и по мощности достигает 35 см; 2) далее следует полоса шириной 60—80 см, сложенная по мере удаления от поверхности все более темноокрашенными биотитами, из которых наиболее окисленные охарактеризованы обр. 7 и менее измененные — обр. 6; 3) «ядро» неизмененного биотита представлено крупночешуйчатым агрегатом черного цвета.

Исходный биотит (обр. 5) содержит большое количество ионит-сидерофиллитового компонента и относится к среднежелезистым разностям слюд. Концентрация катионов R_{VI}^{3+} в октаэдрическом слое составляет 0,84, что объясняет отклонение суммы катионов с КЧ = 6 от 3,00 ($Y_{VI} = 2,76$). Под воздействием вермикулитообразующих факторов на начальных этапах гидролиза (обр. 6) наблюдается реакция $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, которая сопровождается выносом небольших количеств Mg^{2+} и Fe^{2+} . Заметно увеличивается отношение Si : Al в тетраэдрических слоях. На рентгенограммах основание пика 001 оказывается «размытым», появляется характерный рефлекс 8,31 Å, соответствующий 5—10% прослоек вермикулита в смешаннослойной структуре.

В спектре Мессбауэра (рис. 47) наблюдается увеличение отношения заселенности *цис*- и *транс*-октаэдров ионами железа, которое составляет в обр. 5 и 6—2,5 и 3,1 соответственно.

Обр. 7 представляет более глубокую стадию изменения в алюмосиликатных слоях и гидратации. Диффрактометрические измерения устанавливают, кроме «биотитовых» рефлексов с $d/n \sim 10 \text{ \AA}$, отражения, соответствующие нестрогому периоду 24 \AA . Минерал относится к смешаннослойным образованиям с типом чередования БГБББГБ. Сумма катионов в октаэдрической позиции по мере гидролиза равномерно сокращается с одновременным выносом ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} . Спектр ЯГР обр. 7 состоит из одного дублета от ионов Fe^{2+} в *цис*-октаэдрах. Отношение $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ возрастает до 1,51. Выщелачивание калия для упомянутой зоны становится максимальным. Освобождение позиции межслоевых катионов не компенсируется рассчитанным количеством Mg , связанного с межпакетной водой. По-видимому, баланс заряда достигается за счет дальнейшего окисления железа и связанных с ним перестроек октаэдрического слоя.

Таким образом, в изученной серии образцов происходит два типа реакций окисления. Первая сопровождается замещением $3R^{3+} \leftarrow 2R^{3+}$ и соответствующим увеличением вакансий в октаэдрическом слое, в частности, вследствие выноса ионов железа из *транс*-октаэдров; вторая компенсируется уменьшением межслоевого заряда.

В [121] было показано, что баланс зарядов при окислении октаэдрического железа в условиях достаточного количества воды достигается вследствие высвобождения октаэдрических катионов железа, которые образуют на поверхности окисленных образцов кристаллики акагенита $\beta\text{-FeOOH}$ или аморфные гидроокислы железа.

Таким образом, гипотеза о большей энергии стабилизации ионов Fe^{2+} в *цис*-позициях октаэдрического слоя, выдвинутая на основании теоретического объяснения температурной зависимости квадратного расщепления в спектрах ЯГР, не противоречит данным по изучению гипергенных изменений биотитов. Эта разница в энергиях стабилизации ионов Fe^{2+} возрастает при переходе от триоктаэдрических к диоктаэдрическим слюдам.

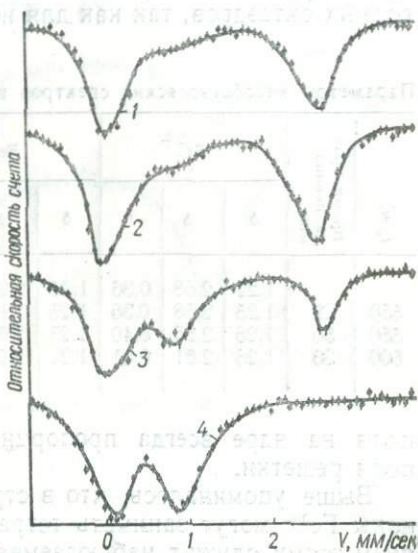


Рис. 47. Изменение спектров ЯГР железа в биотите в процессе природного гидролиза:

1 — исходный биотит; 2 — I стадия гидратации; 3 — II стадия гидратации; 4 — вермикулит.

В табл. 15 приведены данные ЯГР спектров прокаленного биотита. Характерно, что окисление железа в этом случае, сопровождающееся, по данным работ [57, 110], потерей водорода, не приводит к заметному изменению соотношения заселенности *цис*- и *транс*-позиций ионами Fe^{2+} . Наблюдается закономерное увеличение квадрупольного расщепления в спектре ЯГР ионов Fe^{3+} . Увеличение Δ отражает увеличение искажений в октаэдрическом слое при разрушении гидроксильных групп и образовании чистокислородных октаэдров, так как для ионов Fe^{3+} градиент электрического

Таблица 15

Параметры мессбауэровских спектров прокаленного биотита

t, °C	Время прокалки, мин.	$Fe_{ц}^{2+}$			$Fe_{тр}^{2+}$			Fe^{3+}			$\frac{F_{ц}^{2+}}{F_{тр}^{2+}}$	$\frac{F_{ц}^{2+}}{F_{тр}^{2+}}$
		δ	Δ	Γ	δ	Δ	Γ	δ	Δ	Γ		
550	22	1,22	2,68	0,36	1,25	2,23	0,36	0,52	1,08	0,39	2,0	0,07
		1,25	2,58	0,36	1,25	2,14	0,36	0,5	1,34	0,68	2,2	1,10
550	50	1,26	2,56	0,40	1,25	2,03	0,40	0,5	1,36	0,8	2,5	1,26
600	30	1,26	2,51	0,41	1,22	2,04	0,41	0,49	1,42	0,73	2,1	2,5

поля на ядре всегда пропорционален градиенту электрического поля решетки.

Выше упоминалось, что в структурах триоктаэдрических слюд ионы Fe^{3+} могут занимать тетраэдрические позиции. Подтверждением этому служит наблюдаемая в некоторых флогопитах с недостаткой алюминия «обратная» схема оптического поглощения [107, 114, 117].

Оптическое поглощение, которому отвечает перенос заряда $O_2^- \rightarrow Fe^{3+}$, резко возрастает, когда вектор поляризации оптического луча перпендикулярен плоскости спайности флогопита. Это явление однозначно указывает на тетраэдрическую координацию ионов Fe^{3+} . Независимое подтверждение четверной координации железа можно получить из спектров ЯГР. Как отмечалось в [81], четверной координации ионов железа соответствует пониженное значение изомерного сдвига и квадрупольного расщепления вследствие увеличения ковалентности связи. В [107] при изучении пяти образцов флогопита из Квебека получены параметры ЯГР спектра, характерные для ионов Fe^{3+} в тетраэдрах (эти результаты подтверждены и оптическими спектрами).

Нами изучен образец тетраферрифлогопита, описанный в [114], который, по данным этой же работы, имеет «обратную» схему оптического поглощения. Мессбауэровский спектр образца представлен на рис. 48. Обработка с помощью компьютера показала, что спектр состоит из наложения трех квадрупольных дублетов: одного от ионов Fe^{2+} и двух от ионов Fe^{3+} . Дублет с параметрами $\delta = 0,32$

и $\Delta = 0,55$ совпадает с данными работы [107] для Fe^{3+} в тетраэдре. Наличие градиента электрического поля на ядре Fe^{3+} в тетраэдре согласуется с данными [120], в которой указывается, что для триоктаэдрических слюд характерно смещение тетраэдрического катиона из центра к основанию тетраэдра вследствие изоморфного замещения кремния на алюминий и связанного с этим увеличения отрицательного заряда слоя.

В спектре ЯГР обр. 4 (табл. 14) обнаружен спектр ионов Fe^{3+} с параметрами, близкими к характерным для тетраэдрического железа. Хотя оптические измерения не показывают «обратной» схемы погло-

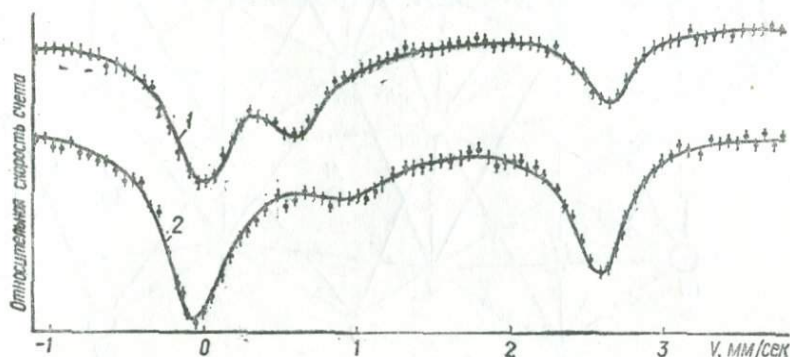


Рис. 48. Спектры ЯГР железа в тетраферрифлогопите (1) и флогопите (2).

щения (возможно, это связано с наличием интенсивной линии оптического поглощения, ответственной за перенос заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ [112, 116, 119] и вызывающей синюю окраску минерала), этот спектр приписан все же ионам Fe^{3+} в тетраэдре.

В спектре ЯГР тетраферрифлогопита есть только один квадрупольный дублет от ионов Fe^{2+} , соответствующий *цис*-позиции ($\delta = 1,26$, $\Delta = 2,77$ и $\Gamma = 0,35$ мм/сек). В флогопите из Ковдора (обр. 13 в табл. 11) *транс*-позиция, по данным спектра ЯГР, «заселена» ионами Fe^{2+} незначительно. Это лишний раз подтверждает вывод о тенденции ионов Fe^{2+} занимать преимущественно *цис*-позиции в октаэдрическом слое.

ЯГР В МУСКОВИТЕ

Структура мусковита в основных чертах совпадает с общей схемой строения слоистых алюмосиликатов. В отличие от триоктаэдрических слюд в мусковите заполнено только две трети октаэдрических позиций ионами алюминия. Химические анализы показывают небольшие изоморфные замещения алюминия на ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} и Ti^{4+} . Одно из полных определений структуры мусковита сделано в работе Н. Гювена [50]. Ионы Al^{3+} располагаются в *цис*-октаэдрах. Большой заряд и малые размеры этого иона определяют структурные искажения слоя. Для компенсации

не менее анализ спектра ЯГР ионов Fe^{2+} в мусковите затруднен по сравнению с таковым для биотита, так как общая концентрация железа в мусковите настолько мала, что нельзя воспользоваться методом, использованным в работе [104]. Поэтому при интерпретации спектра мусковита необходимо, очевидно, сопоставить значения квадрупольных расщеплений в спектре с величинами искажений в каждом из неэквивалентных октаэдров.

— Резкое сжатие *цис*-октаэдров по сравнению с *транс*-октаэдром в мусковите, согласно [50], не оставляет сомнений в том, что в первом градиенты электрических полей должны быть больше. Однако

Таблица 16

Химические анализы мусковитов, вес. %

№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	F
1	43,70	0,34	33,50	1,92	1,08	0,03	1,94	Сл.	0,62	9,15	0,01	1,68	6,20	—
2	44,06	0,54	34,28	1,66	0,86	0,02	1,49	—	0,62	9,55	0,02	1,08	5,76	—
3	43,24	0,28	32,08	3,45	0,94	0,07	1,93	—	0,70	9,55	0,03	1,18	6,05	—
4	44,75	1,53	33,00	1,78	1,38	0,01	1,98	0,12	0,71	9,75	0,08	0,1	4,21	—
5	45,46	0,40	31,80	2,25	1,58	0,07	2,00	0,46	0,72	10,02	—	0,08	4,76	0,05
6	46,66	0,22	31,54	2,60	1,44	0,04	1,41	0,35	0,98	9,8	—	0,08	4,71	0,05
7	46,30	0,5	28,5	6,15	2,73	0,12	0,38	Сл.	0,42	10,38	—	—	4,62	—
8	46,72	0,61	30,34	2,87	1,72	0,05	1,25	Сл.	0,46	10,68	—	—	4,59	—

это не означает, что расщепления в спектре ионов Fe^{2+} в *цис*-октаэдре должны быть больше таковых в *транс*-октаэдре. Как указывалось при теоретическом анализе, зависимость Δ от констант кристаллического поля имеет максимум и, следовательно, неоднозначна. Для определения того, с какой стороны от максимума находятся значения констант кристаллического поля, необходимо исследовать температурную зависимость Δ . В [105] на основании гипотезы [81] о том, что в силикатах валентный вклад в градиент электрического поля на ядре достиг насыщения, приписали внутренний дублет *цис*-положения иона Fe^{2+} . Подход с этой точки зрения к интерпретации ЯГР-спектра биотита привел авторов, как видно из результатов работ [104, 108], к неправильным выводам.

Нами исследованы восемь образцов мусковитов (табл. 16), два из которых (7 и 8) являются эталонными при определении серий рентгеновских отражений от кристаллической структуры мусковита. В табл. 17 даны формульные коэффициенты для некоторых химических элементов, полученные тем же методом, что и для биотита.

Спектры ЯГР мусковитов снимались на разориентированных порошках и разделялись с помощью компьютера на два дублета от ионов Fe^{2+} и один дублет от ионов Fe^{3+} . Первоначально задавалось равенство ширин линий поглощения от ионов Fe^{2+} как внутри дублета, так и между дублетами. При дальнейшей обработке сохранялось равенство ширин только внутри дублета. Равенство

интенсивностей внутри каждого дублета сохранялось до конца обработки. При этом получено удовлетворительное χ^2 .

Результаты обработки спектров представлены в табл. 18. Обращает на себя внимание увеличенное Δ для внешнего дублета по сравнению с Δ в биотите. Точность определения площадей под

Таблица 17
Формульные коэффициенты некоторых химических элементов в мусковитах

№ образца	AlVI	Mg	Fe ²⁺	ЯГР		Fe ²⁺ _{ЯГР}	Fe ³⁺ _{ЯГР}	Fe ³⁺ _{хим}
				$\frac{Fe_{ц}^{2+}}{Fe_{гп}^{2+}}$	$\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}\right)$			
1	1,72	0,20	0,06	1,35	0,87	0,09	0,07	0,10
2	1,85	0,15	0,05	1,12	0,6	0,09	0,05	0,09
3	1,57	0,20	0,05	1,7	2,3	0,07	0,16	0,18
4	1,58	0,20	0,08	1,4	0,18	0,14	0,03	0,09
5	1,61	0,20	0,09	2,05	1,37	0,08	0,12	0,11
6	1,66	0,14	0,08	2,6	1,45	0,08	0,13	0,13
7	1,61	0,04	0,16	—	1,6	0,18	0,29	0,31
8	1,77	0,14	0,11	1,80	0,38	0,20	0,07	0,16

пиками поглощения достигала $\pm 5\%$. Хорошо совпадает определение количеств окисного и закисного железа с данными химического анализа (табл. 17). Расщепление в спектре ионов Fe³⁺ примерно такое же, как и в спектрах биотитов. Изомерные сдвиги несколько меньше, что указывает на большую степень ковалентности связи.

Таблица 18
Параметры спектров ЯГР мусковитов (T = 300° K)

№ образца	Fe ²⁺ _ц			Fe ²⁺ _{гп}			Fe ³⁺		
	δ	Δ	Γ	δ	Δ	Γ	δ	Δ	Γ
1	1,32	3,07	0,35	1,26	2,33	0,44	0,51	0,61	0,67
2	1,30	3,12	0,39	1,28	2,16	0,48	0,52	0,87	0,8
3	1,31	3,04	0,35	1,22	2,21	0,5	0,46	0,69	0,77
4	1,32	3,19	0,43	1,30	2,36	0,5	0,51	0,69	0,80
5	1,32	3,08	0,36	1,29	2,26	0,42	0,49	0,81	0,80
6	1,29	3,08	0,40	1,30	2,39	0,48	0,45	0,87	0,81
7	1,32	3,11	0,35	—	—	—	0,50	0,77	0,65*
8	1,3	3,13	0,36	1,28	2,26	0,46	0,50	0,70	0,70
8*	1,34	3,16	0,36	1,32	2,30	0,45	0,56	0,70	0,72
8**	1,39	3,24	0,35	1,38	2,43	0,43	0,62	0,71	0,71

* — температура образца 200° K, ** — 80° K

Если предположить, что ионы Fe³⁺ из-за своих малых размеров заселяют в основном *цис*-позиции, то увеличение ковалентности связи вполне понятно. Этим же, возможно, объясняется незначительное изменение Δ для Fe³⁺ при переходе от биотита к мусковиту. Ширина линий поглощения от ионов Fe³⁺ существенно больше,

чем для ионов Fe^{2+} , что можно связать с наличием неразрешенных линий от ионов Fe^{3+} в *цис*- и *транс*-октаэдрах.

Квадрупольное расщепление в спектре ионов Fe^{3+} в отличие от ионов Fe^{2+} не зависит от температуры (см. табл. 17).

Наличие температурной зависимости квадрупольного расщепления в дублетах ионов Fe^{2+} в мусковите отрицает применимость высказанного в работе [81] положения и в этом случае.

Для объяснения температурной зависимости Δ воспользуемся номограммами для коэффициента F (Δ_1/λ , Δ_2/λ). Основным возмущением октаэдров является сжатие слоев перпендикулярно плоскости спайности, поэтому можно предположить, что главная ось z тензора квадрупольного взаимодействия для мусковита совпадает с осью C_3 идеального октаэдра. Для такой ориентации оси z получены следующие значения расщеплений уровня ${}^5T_{2g}$ для внешнего и внутреннего дублетов соответственно: $\Delta_1/\lambda = 9,0$, $\Delta_2/\lambda = 6,5$ и $\Delta_1/\lambda = 7,2$, $\Delta_2/\lambda = 4,2$. Как и в случае биотита, сделаем (менее обоснованное здесь) предположение, что фактор ковалентности для *цис*- и *транс*-положений иона Fe^{2+} одинаков и равен 0,9. Как показано в [74], при $\Delta_i \gg \lambda$ небольшие изменения α^2 мало влияют на получаемые значения Δ_i/λ . Анализ температурной зависимости показал, что внешнему дублету соответствуют большие расщепления уровня ${}^5T_{2g}$, а следовательно, и больший градиент электрического поля решетки. Соответствующие константы в разложении кристаллического поля по сферическим гармоникам, описывающие квадрупольное взаимодействие иона Fe^{2+} с решеткой, равны для ионов, дающих внешний дублет

$$B_2^0 \langle r^2 \rangle = 815 \text{ см}^{-1}; \quad B_2^2 \langle r^2 \rangle = 390 \text{ см}^{-1}$$

и внутренний дублет

$$B_2^0 \langle r^2 \rangle = 610 \text{ см}^{-1}; \quad B_2^2 \langle r^2 \rangle = 470 \text{ см}^{-1}.$$

Если предположить, что внутренний дублет соответствует *транс*-позиции, то увеличение константы ромбического поля для *транс*-октаэдра можно объяснить большей разницей в расстояниях Fe^{2+} -анион, которая для *транс*-позиции равна 0,114 Å, а для *цис*-позиции — 0,044 Å (рис. 49).

Из величин расщеплений уровня ${}^5T_{2g}$ следует, что при прочих равных условиях ионы Fe^{2+} , которым соответствует внешний дублет, имеют большую энергию стабилизации за счет большего градиента электрического поля решетки. В оптических спектрах поглощения ионов Fe^{2+} в мусковите [136] не обнаруживается разница в величинах расщеплений, вызываемых кубическим полем. Однако, если для структуры биотита можно было предполагать примерное равенство нулевых членов в разложении кристаллического поля для *цис*- и *транс*-позиций, то для мусковита этого сделать нельзя. Очевидно, нулевой член будет больше для *цис*-позиции из-за меньших расстояний анион—катион. Так как этот член дает наибольший вклад в энергию взаимодействия иона с кристаллической решеткой, то в мусковите

определяющую роль в законе распределения ионов Fe^{2+} по октаэдрическому слою будет играть разница в его значении и соотношение между размерами катиона и неэквивалентных позиций. Величины отношений площадей внешнего и внутреннего дублетов показывают, что ионы Fe^{2+} преимущественно располагаются в позициях, которым соответствует внешний дублет.

Таблица 19

Изменения в спектрах ЯГР мусковита (обр. 8) при прогреве

$t, ^\circ C$	$\frac{Fe_{ц}^{2+}}{Fe_{тп}^{2+}}$	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$
300	1,72	0,38
400	1,71	0,414
500	1,09	1,01
550	0,95	1,52

Если предположить, что разница в величинах нулевого члена преобладает над «размерным» критерием, то внешний дублет следует приписать ионам Fe^{2+} в *цис*-октаэдрах.

Подтверждение этого было получено при термическом исследовании мусковитов. Как показано в [57], прокаливание мусковитов на воздухе приводит к окислению железа в результате разрушения гидроксильных групп и выделения водорода. Электрон удаляется через гидроксильную

группу. Естественно предположить поэтому, что чем меньше расстояние между ионом Fe^{2+} и гидроксильной группой, тем интенсивнее при нагревании должен быть процесс окисления, т. е. окисление более быстро должно идти в *цис*-позиции. Данные табл. 19 показывают, что интенсивность внешнего дублета при прокаливании уменьшается быстрее и, следовательно, этому дублету соответствуют ионы Fe^{2+} в *цис*-октаэдрах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги комплексного исследования основных представителей слоистых алюмосиликатов методами радиоспектроскопии и ядерной гамма-резонансной спектроскопии, можно с уверенностью говорить о плодотворности такого подхода, который привел к следующим основным результатам.

1. При рассмотрении вопросов гидратации обменных катионов необходимо исходить из того, что состояние однозарядных катионов даже при наличии значительных количеств воды в межслоевом пространстве определяется прежде всего их взаимодействием с поверхностью слоя, тогда как двухзарядные в первую очередь образуют вокруг себя окружение из молекул воды, близкое к таковому в водных растворах.

2. В ди- и триоктаэдрических структурах поляризация ОН-групп зависит как от наличия вакансий в октаэдрическом слое, так и от изоморфных замещений кремния на алюминий в тетраэдрах. Получены экспериментальные доказательства об упорядоченном распределении алюминия в тетраэдрическом слое и об убывании этого упорядочения в ряду мусковит — флогопит — биотит.

3. Изучение взаимного структурного расположения гидроксильных групп и ионов фтора показало, что последние локализуются в октаэдрах в основном парами.

4. Тщательный анализ спектров ПМР слоистых алюмосиликатов не выявил спектра, характерного для групп OH_3^+ .

5. Ионы двухвалентного железа имеют дополнительную энергию стабилизации в *цис*-позициях октаэдрического слоя за счет большего градиента электрического поля решетки, что дает возможность сделать вывод об образовании вакансий в октаэдрическом слое в основном за счет *транс*-позиций при выветривании высокожелезистых биотитов. В триоктаэдрических слюдах наблюдается тенденция к преимущественному заселению ионами Fe^{2+} *цис*-позиций, а ионами Mg — *транс*-позиций. Разница в энергии стабилизации за счет градиента электрического поля возрастает при переходе от триоктаэдрических слюд к диоктаэдрическим.

1. Ч. Сликтер. Основы теории магнитного резонанса. «Мир», М., 1967.
2. А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М., 1963.
3. А. Лёше. Ядерная индукция. ИЛ, М., 1963.
4. Э. Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. ИЛ, М., 1957.
5. G. E. Pake.— J. Chem. Phys., 1948, 16, 327.
6. Г. Конферман. Ядерные моменты. ИЛ, М., 1960.
7. R. V. Pound.— Phys. Rev., 1950, 79, 865.
8. M. H. Cohen, F. Reif.— Solid State Physics, 1957, 5, 321.
9. J. H. VanVleck.— Phys. Rev., 1948, 74, 1168.
10. И. Я. Слоним, А. И. Любимов. ЯМР в полимерах. Химия, М., 1966.
11. H. S. Gutowsky, G. E. Pake.— J. Chem. Phys., 1948, 16, 1164.
12. M. Tinkham.— Proc. Roy. Soc. (London), 1956, A236, 535.
13. В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. ИЛ, М., 1962.
14. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Физматгиз, М., 1961.
15. R. G. Shulman, V. Jaccarino.— Phys. Rev., 1957, 108, 1219.
16. I. A. Ibers, C. H. Holm, C. R. Adams.— Phys. Rev., 1961, 121, 1620.
17. М. П. Петров.— ФП, 1965, 7, 2156.
18. U. Hofman, K. Endell, D. Wilm.— Z. Krist., 1933, 87, 340.
19. E. Maeddefrau, U. Hofman.— Z. Krist., 1937, 98, 299.
20. C. E. Marshall.— Z. Krist., 1935, 91, 433.
21. S. B. Hendricks.— J. Geol., 1940, 50, 276.
22. U. Hofman, W. Bilke.— Kool. Zeit., 1936, 77, 239.
23. J. Мату.— Theses, Paris, 1968.
24. Э. В. Шаркина. Автореф. канд. диссерт. К., 1971.
25. М. А. Пластинина. Автореф. канд. диссерт. К., 1971.
26. И. В. Матяш. Вода в конденсированных средах. «Наукова думка», К., 1971.
27. В. А. Сильченко, И. В. Матяш и др.— УХЖ, 1970, 4.
28. В. А. Сильченко, И. В. Матяш и др.— ДАН УССР, 1970, 10.
29. A. M. Hecht, M. Dupont, P. Ducros.— Bull. Soc. Frans. Mineral. et Crist. 1966, 89, 6.
30. Е. Г. Куковский. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. «Наукова думка», К., 1966.
31. Ф. Д. Овчаренко. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Изд-во АН УССР, К., 1961.
32. С. П. Габуда. Автореф. докт. диссерт. Красноярск. 1969.
33. S. Japo.— J. Phys. Soc., Japan, 1959, 14, 942.
34. X. Pare.— Compt. Rend., 1962, 254, 1617.
35. P. Ducros.— Compt. Rend., 1960, 250, 322.
36. С. П. Габуда, Л. В. Ивлева, А. Г. Лундин.— ЖСХ, 1970, 11, 646.
37. R. E. Grim, W. L. Clark.— Z. Krist., 1937, A97, 216.
38. J. Mering.— Trans. Faraday Soc., 1946, 42B, 205.
39. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. «Мир», М., 1965.
40. В. В. Манк, И. В. Матяш и др.— В кн.: Вопросы физики конденсированного состояния. «Наукова думка», К., 1969.
41. A. M. L. Mathieson, G. F. Walker.— Am. Mineral., 1954, 39, 231.
42. У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман. Породообразующие минералы, 3. «Мир», М., 1966.
43. Ю. С. Дьяконов. Рентгенография минерального сырья, 4. «Недра», М., 1964.
44. Л. Литтл. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. «Мир», М., 1969.

45. *I. V. Matyash, D. A. Zhogolev, A. M. Kalinichenko.* Proceedings of the XVI-th Congress A. M. P. E. R. E., Bucharest, 1970.
46. *Ф. Д. Овчаренко, В. В. Манж, И. В. Матяш* и др.— ДАН СССР. 1967, 177, 5.
47. *W. A. Basset.*— Bull. Geol. Soc. Am., 1960, 71, 4.
48. Физика минералов. Сб. статей. «Мир», М., 1964.
49. *В. Е. Тепикин.* Автореф. канд. диссерт., К., 1967.
50. *N. Guven.*— Carnegie Institution, Year Book, 1967.
51. *J. Holzner.*— Zeit. Krist., 1936, 95, 435.
52. *Д. П. Сердюченко.*— ДАН СССР, 1948, 59, 545.
53. *W. A. Deer.*— Mineral. Mag., 1937, 24, 496.
54. *G. I. Troup, D. P. Hutton.*— Brit. J. Appl. Phys., 1964, 15.
55. *М. М. Зарипов, А. И. Новожилков* и др.— Геохимия, 1967, 3.
56. *Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Кириченко* и др. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. Изд-во АН УССР, 1967.
57. *А. М. Цветков, Е. П. Вальшихина.* Материалы по термическому исследованию минералов. III, Слюда — Тр. ИГЕМ, 1956.
58. *Paul Rouxhet.* Doctur Dissertation, Universitet Catholique de Louvain, 1968.
59. *R. J. Gallagher, D. N. Phillips.*— Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 785.
60. *J. P. Eberhart.*— Bull. Soc. Fran. Miner. Cristall., 1963, 86, 213.
61. *Vander Lugt.* Proceedings of the Koninklijke Nederlandse akademie van wetwip-achappen, Ser. A. Mathem. sc., 1969, B72, 4.
62. *Т. Н. Григорьева, Г. Н. Кузнецова, А. А. Бобр-Сергеев.*— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии 1968—1969. Новосибирск, 1969.
63. *А. И. Гинзбург.*— Тр. минерал. музея. В. 8, 1957.
64. *А. И. Гинзбург.*— В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд-во АН СССР, М., 1946.
65. *W. Kunitz.*— Neues Jahrb. f. Miner., 1924, 50, 435.
66. *И. В. Матяш, А. М. Калинин* и др.— В кн.: Юбилейная конференция по радиоспектроскопии. Казань, 1969.
67. *T. Das, E. I. Hahn.*— Solid States. Phys., Suppl. 1, 1958.
68. *L. G. Lang, S. De Benedetti, R. Ingalls.*— J. Phys. Soc., Japan, 1962, 17, Suppl. B1, 131.
69. *R. M. Sternheimer, H. M. Foley.*— Phys. Rev., 1953, 92, 1460.
70. *R. M. Sternheimer.*— Phys. Rev., 1950, 80, 102; 1951, 84, 244; 1952, 86, 316; 1954, 95, 736; 1957, 105, 158.
71. *В. И. Гольданский.* Эффект Мессбауэра и его применение в химии. Изд-во АН СССР, М., 1963.
72. *V. Bleauy, K. W. H. Stevens.*— Rep. Progr. Phys., 1953, 16, 108.
73. *Ш. Ш. Башкиров, Э. К. Садыков.*— В кн.: Парамагнитный резонанс, 4, Изд-во Казанск. ун-та, 1968.
74. *R. Ingalls.*— Phys. Rev., 1964, 133, 3A, 787.
75. *В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукан.*— ТЭХ, 1966, 2; 4.
76. *H. Vicher.*— Z. Physik. 1963, 171, 582.
77. Эффект Мессбауэра. ИЛ, М., 1962.
78. *Г. Вертхейм.* Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. «Мир», М., 1966.
79. *Г. Фраунфельдер.* Эффект Мессбауэра. Атомиздат, М., 1964.
80. *A. Hryniewicz, J. Kubisz, D. Kulgawczuk.*— Prace mineral PAN Krakowic., 1966, 6.
81. *G. M. A. Bancroft, A. G. Maddock, R. G. Burns.*— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, 31, 2219.
82. *A. J. F. Boyle, H. E. Hall.*— Rept. Prog. Phys., 1962, 25, 441.
83. *S. De Benedetti, G. Lang, R. Ingalls.*— Phys. Rev. Lett., 1961, 6; 60.
84. *A. R. Bodmer.*— Proc. Phys. Soc. (London), 1953, A66, 1041.
85. *Deo Raj, S. P. Pury.*— Solid State Phys., 1968, S. 1, 218.
86. *K. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer.*— Phys. Rev. Lett., 1961, 6, 467.
87. *F. W. De Wette.*— Phys. Rev., 1961, 123, 103.
88. *G. Burns.*— Phys. Rev., 1961, 124, 524.

89. R. Bersohn.— J. Chem. Phys., 1958, 29, 326.
90. C. L. Herzenberg, D. L. Riley.— J. Phys. Chem. Solids, 1969, 30, 8.
91. C. Alff, G. K. Wertheim.— Phys. Rev., 1961, 122, 1414.
92. W. Kerler, W. Neuwirth.— Z. Phys., 1962, 167, 176.
93. H. Pollak, M. De Coster, S. Amelinckx.— Phys. Stat. Sol., 1962, 2, 1653.
94. M. De Coster, H. Pollak, S. Amelinckx.— Phys. Stat. Sol., 1963, 3.
95. G. N. Bancroft.— Chem. Geol., 1970, 5, 255.
96. C. L. Herzenberg, D. Toms.— J. Geophys. Res., 1966, 71, 2661.
97. А. С. Марфуничи, Р. М. Минеева и др.— Изв. АН СССР, 1967, серия геол., 10.
98. C. E. Weaver, J. M. Wampler, T. E. Pecuil.— Science, 1967, 156, 504.
99. P. J. Malden, R. E. Meads. Nature, 1967, 215, 844.
100. C. L. Herzenberg, D. L. Riley, R. Lomoureux.— Nature, 1968, 219, 364.
101. C. M. Rice, J. M. Williams.— Mineral. Mag., 1969, 37, 210.
102. L. H. Bowen, S. B. Weed, J. G. Stevens.— Am. Mineral., 1969, 54, 72.
103. G. L. Taylor, A. P. Ruotsala, R. O. Keeling.— Clays and Clay Minerals, 1968, 16, 381.
104. L. Haggström, R. Wäppling, H. Annersten.— Chem. Phys. Lett., 1969, 4, 107.
105. C. S. Hoogs, R. E. Meads.— Miner. Mag., 1970, 37, 607.
106. R. G. Burns.— Chem. Geol., 1970, 5, 275.
107. D. D. Hogarth, F. F. Brown, A. M. Pritchard.— Can. Miner. 1970, 10, 4.
108. Э. В. Польшин, Н. В. Матвиш и др.— Кристаллография, 1972, 17, 2.
109. F. Ismail.— Am. Miner., 1969, 54, 1460.
110. F. T. Ismail.— Sol. Sci., 1970, 110, 3.
111. G. W. Brindley, S. S. Kurtossy.— Am. Miner., 1961, 46, 1205.
112. M. C. Townsend.— J. Phys. Solids, 1970, 31, 2481.
113. W. Low, M. Weger.— Phys. Rev., 1960, 118, 1130.
114. С. В. Грум-Гржимайло, О. М. Римская-Корсакова.— ДАН СССР. 1964, 156, 4.
115. F. A. Cotton, M. D. Myers.— J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 5023.
116. Е. Н. Белова, К. И. Толстихина.— Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, 1955, 9, 90.
117. G. H. Faye, D. D. Hogarth.— Can. Miner., 1969, 10, 25.
118. P. G. Manning.— Can. Miner., 1969, 10, 4.
119. G. H. Faye.— Can. Miner., 1968, 9, 403.
120. В. А. Дриц.— Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1971, 221, 96.
121. V. C. Farmer, J. D. Russel et al.— Miner. Mag., 1971, 38, 294.
122. G. D. Jones.— Phys. Rev., 1967, 155, 259.
123. G. M. Bancroft, R. G. Burns, A. J. Stone.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1968, 32, 547.
124. R. L. Mössbauer, W. Z. Wiedemann.— Physik, 1960, 159, 33.
125. Г. А. Быков, Фам Зуи Хуен.— ЖЭТФ, 1962, 43, 909.
126. O. C. Kistner, A. W. Sunyar.— Phys. Rev., Lett., 1960, 4, 412.
127. R. E. Watson.— Phys. Rev., 1960, 118, 1036.
128. R. E. Watson.— Phys. Rev., 1960, 119, 1934.
129. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino.— Phys. Rev. Lett., 1961, 6, 98.
130. J. Danon.— Tech. Rep. Ser. Intern. At. Energy Agency, 1966, 50, 89.
131. V. Jaccarino, G. K. Wertheim. Proc. Intern. Conf. Mössbauer Effect, 2-nd Saclay, France, 1961, Wiley, New York, 1962.
132. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. «Мир», М., 1970.
133. Mössbauer Effekt Data Index (Compiled By A. H. Muir Jr., K. J. Ando, H. M. Coogan), 3-rt ed. North Am. Aviation, 1966.
134. С. В. Карякин.— ДАН СССР, 1963, 148, 1102.
135. D. P. Johnson, R. Ingalls.— Phys. Rev., 1970, 1, 1013.
136. G. H. Fay.— Can. J. Earth. Sci., 1967, 5, 31.
137. Экспериментальная техника эффекта Мессбауэра. «Мир», М., 1967.
138. R. E. Trees.— Phys. Rev., 1951, 82, 683.
139. R. Ingalls.— Phys. Rev., 1962, 128, 1155.
140. A. J. Freeman, R. E. Watson.— Phys. Rev., 1963, 131, 2506.

SUMMARY

A monograph deals with the results of a complex investigation of basic representatives of stratified silicates by the methods of radiospectroscopy and nuclear- γ -resonance spectroscopy.

When considering the problems of exchange cation hydration it was established that the state of single-charge cations in the interlayer space is determined first of all by their interaction with the layer surface, while two-charge cations in the first place form a hydrated shell around themselves close to that for water solutions.

Experimental evidence are obtained of aluminium ordered distribution in the tetrahedral layer and its reduction in the series muscovite — phlogopite — biotite. The study of the mutual structure location of hydroxyl groups and fluorine ions showed that the latter are localized in the octahedra chiefly in pairs.

It is shown by the methods of γ -resonance that the ions of bivalent iron have additional stabilization energy in the octahedral layer cis-positions as a result of a higher gradient of the electric field lattice, which in the processes of high-ferruginous biotite weathering leads in the formation of octahedral vacancies at the expense of trans-positions. The difference in the stabilization energy grows in the transition from trioctahedral micas to dioctahedral ones.

КАМЕННИКОВ АНАТОЛИЙ МИХАЙЛОВИЧ, ЛУТОВСКИЙ АНАТОЛИЙ
СТЕПАНОВИЧ, МАТВИЙ НАУМОВИЧ, БАХАРЕВ АЛЕКСАНДР
БАХАРЕВИЧ, БАХАРЕВА ЕЛЕНА ВАЛЕНТИНОВНА

ОСОВЕЩЕНІЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СЕКЦИОНА
АТОМОГРАФИЧЕСКОГО ПО ДАННЫМ РАДИОЭЛЕКТРОННОГО

МЕТОДА И РАДИОСЪЕДИНЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МЕТОДА РАДИОСЪЕДИНЕНИЯ

ИЗДАНИЕ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ
ИЗДАНИЕ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ
ИЗДАНИЕ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

СЕРИЯ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ
ИЗДАНИЕ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ
ИЗДАНИЕ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

ИЗДАНИЕ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

ИЗДАНИЕ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ
ИЗДАНИЕ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ
ИЗДАНИЕ В. П. ПЕТУХОВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Возможности метода ЯМР в кристаллохимических исследованиях	4
Ядерный магнитный резонанс глинистых минералов	14
Ядерный магнитный резонанс в слюдах	32
Электронный парамагнитный резонанс в гидрослюдах	52
Ядерный гамма-резонанс в слоистых алюмосиликатах	57
Заключение	103
Литература	104
Summary	107

Калиниченко Анатолий Михайлович, Литовченко Анатолий Степанович, Матяш Иван Васильевич, Польшня Эрнест Васильевич, Иваницкий Владимир Павлович

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПО ДАННЫМ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Печатается по постановлению ученого совета Института геохимии и физики минералов

Редактор *Н. Я. Чехович*. Художественный редактор *И. П. Антонюк*. Оформление художника *Д. Д. Грибова*. Технический редактор *А. М. Капустина*. Корректор *Р. С. Коган*.

Сдано в набор 5.VII.1972 г. Подписано к печати 13.XII.1972 г. БФ 37769. Зак. № 2-1359. Изд. № 135. Тираж 1200. Бумага № 1. Формат 60×90^{1/16}. Усл. печ. листов 6,75. Учетно-изд. листов 7,03. Цена 70 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3

Отпечатано с матриц Киевского полиграфического комбината в Нестеровской городской типографии Львовского областного управления по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, г. Нестеров, ул. Горького, 8. Зак. 214.

547

Цена 70 коп.

«НАУКОВА ДУМКА»