

МИНЕРАЛОГИЯ

В.А. Вилисов, В.В. Федоренко, Д.В. Вилисов, В.П. Молошаг, В.Ю. Алимов

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛЕНТНОСТИ ХРОМА И ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ ХРОМШПИНЕЛИДАХ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Рентгеновский микроанализ позволяет не только получить информацию о составе образца, но также определить тип химической связи элементов. Для этой цели используются измерение химических сдвигов спектральных линий и анализ тонкой структуры. В жесткой области длин волн такие измерения на рентгеновских микроанализаторах невозможны из-за низкого разрешения спектрометров. В мягкой области эффективное разрешение спектрометров повышается, что дает возможность изучить с помощью микроанализатора степень окисления переходных 3d металлов в оксидах и других соединениях [1].

Методика микрозондового определения двух- и трехвалентного железа в минералах подробно

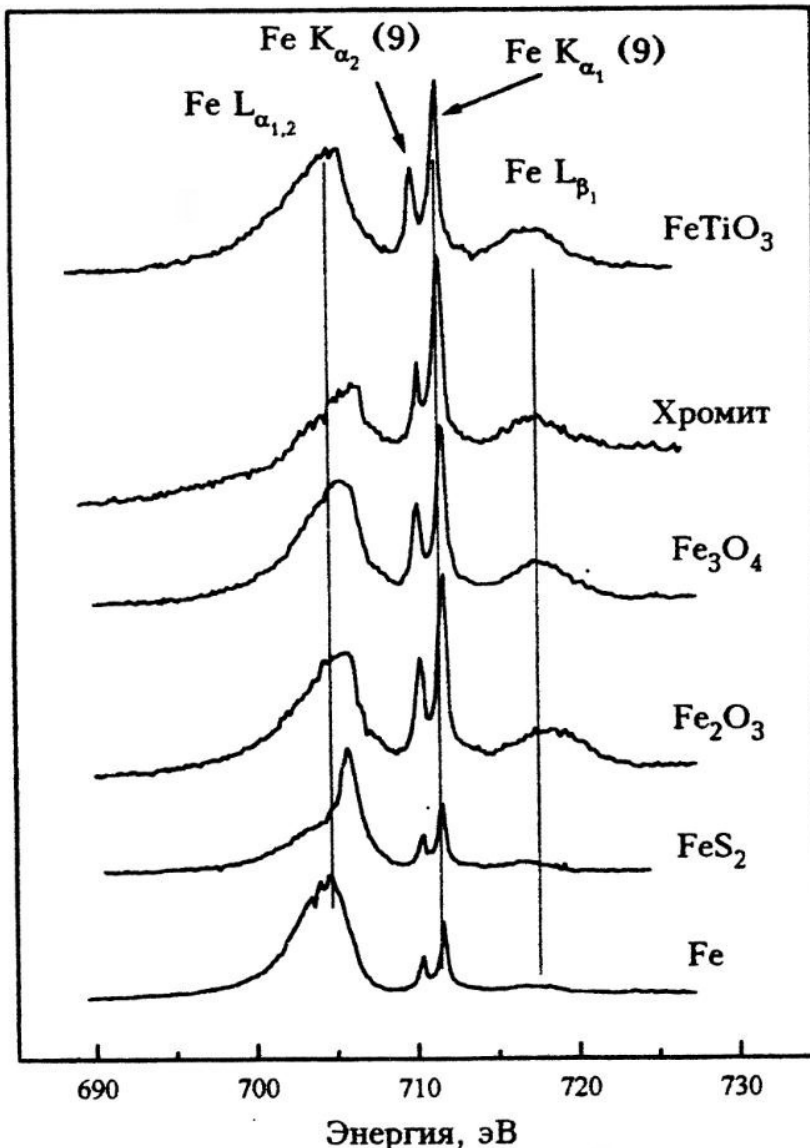


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные спектры $FeL_{\alpha, \beta}$ металлического железа, пирита, ильменита, магнетита, гематита и хромшпинелида

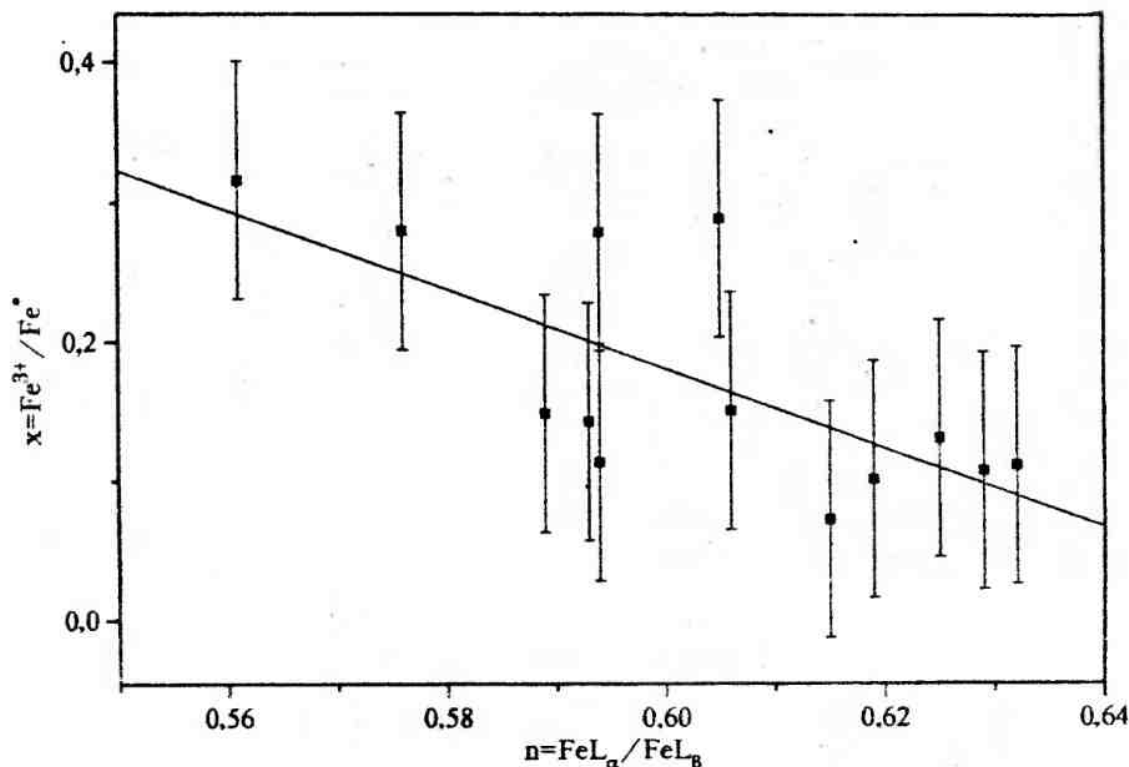


Рис. 2. Градуировочный график для расчета доли трехвалентного железа в хромшпинелидах

рассмотрена в монографии [3]. Обобщенные в данной работе результаты получены для отдельных групп минералов: амфиболы, магнетиты, пироксены. Для хромшпинелидов такие исследования проведены нами впервые. Составы этих минералов используются в ряде геотермометров и окситермометров мантийных пород, обзор которых содержится в монографии [6].

В настоящей работе представлены рентгеноэмиссионные спектры валентной зоны ($\text{FeL}_{\alpha, \beta}$, $\text{CrL}_{\alpha, \beta}$) природных хромшпинелидов. Эти спектры сравниваются со спектрами металлического железа, пирита FeS_2 , гематита Fe_2O_3 , магнетита Fe_3O_4 , металлического хрома, оксида хрома Cr_2O_3 и других соединений. Образцы хромшпинелидов $(\text{Mg, Fe}^{2+})(\text{Cr, Al, Fe}^{3+})_2\text{O}_4$, химический состав которых и результаты исследования методом ЯГР-спектроскопии приведены в [6], были любезно предоставлены авторами этой работы.

Ввиду того, что метод ЯГР-спектроскопии лишен преимущества локальности, для построения корреляционной зависимости нами использовались данные, полученные на образцах проб с равномерным распределением Fe и Cr в хромите. Оценка гомогенности распределения данных элементов в зернах хромита осуществлялась путем записи концентрационных профилей параллельно с определением их состава на микроанализаторе JXA-5. На данном этапе мы не проводили интерпретацию спектров железа, хрома и других катионов в зависимости от их распределения в тетраэдрических и октаэдрических позициях кристаллической структуры шпинелидов (степени их обращенности).

Рентгеноэмиссионные спектры (XES), $\text{FeL}_{\alpha, \beta}$ и $\text{CrL}_{\alpha, \beta}$ ($2p_{3/2, 1/2} \rightarrow 3d4s$ переход), были сняты на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-733 с полностью сфокусированным спектрометром типа Иоганна и кристаллическим анализатором ТАР (кислый фталат таллия, $2d = 25,76 \text{ \AA}$), изогнутым по радиусу $R = 140 \text{ мм}$. В спектрометре использовалась щель $0,33 \text{ мм}$, при этом разрешение по энергии было около $\sim 0,8 \text{ эВ}$ в области линий $\text{CrL}_{\alpha, \beta}$ и $\sim 2,2 \text{ эВ}$ в области линий $\text{FeL}_{\alpha, \beta}$. Для возбуждения рентгеновского излучения был выбран режим ($V = 15 \text{ кВ}$, $i = 1,5 \text{ мкА}$). Электронный луч на поверхности образца смещался для каждого скана, чтобы предотвратить влияние загрязнения поверхности образца или дефектов на его поверхности во время съемки.

На рис. 1 показаны $\text{FeL}_{\alpha, \beta}$ рентгеновские эмиссионные спектры ($2p_{3/2, 1/2} \rightarrow 3d4s$ переход) железа металлического Fe, пирита FeS_2 , магнетита Fe_3O_4 , ильменита FeTiO_3 , гематита Fe_2O_3 и хромшпинелида. Отношения интегральных интенсивностей $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$ в соединениях различного состава колеблются в широких пределах. Это, вероятно, связано также с уменьшением занятости Fe 3d орбиталей или уменьшением ковалентности химической связи между Fe и его лигандами, как указано в

Результаты расчета и определения степени окисления железа в хромшпинелидах и ильмените (обр. 11) из бассейна Верхней Камы

Образец	Fe*	n	x	Fe ³⁺	Fe ₂ O _{3ХЕС}	Fe ₂ O _{3КАТ}
1	9,95	0,602	0,175	1,74	3,23	3,63
5	15,44	0,596	0,192	0,57	1,06	1,12
12	11,45	0,595	0,195	2,23	4,15	0,00
14	13,28	0,552	0,317	4,21	7,83	6,14
16	15,20	0,585	0,224	3,40	3,46	5,93
25	20,58	0,536	0,363	7,47	13,89	3,68
11	29,59	0,642	0,062	1,83	3,40	-

Примечание. Fe* - содержание железа, измеренное методом рентгеноспектрального микроанализа; Fe₂O₃кат и Fe₂O_{3ХЕС} - соответственно содержания Fe₂O₃, вычисленные катионным методом и определенные методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Данные о количестве Fe₂O₃ в ильмените приведены в целях возможных методических интерполяций в сторону высокого содержания FeO в оксидах.

Таблица 2.

Параметры разложения спектров хрома.

Соединение	Линия	Центр, эВ	Ширина, эВ	Высота	Площадь
Хромит	L _{α2}	572,64	11,92	0,0306	0,573
	L _{α1}	577,62	3,43	0,0604	0,326
	L _{β1}	586,07	3,42	0,0278	0,150
Cr ₂ O ₃	L _{α2}	571,27	4,15	0,0247	0,161
	L _{α1}	577,06	3,73	0,0407	0,238
	L _{β1}	585,20	6,43	0,0194	0,200
Cr, металл	L _{α1,2}	575,43	3,73	0,0682	0,400
	L _{β1}	585,06	1,39	0,0038	0,0083

работе [7] для Cu La_{1,2}.

Рентгеновские спектры данных минералов (рис. 1, 3) показывают наличие химических сдвигов спектральных линий железа и хрома и колебаний отношения интенсивностей $I(L_{\beta})/I(L_{\alpha})$. В нашем случае особый интерес представляет L-спектр магнетита как одного из компонентов твердого раствора природного хромшпинелида, а также в связи с тем, что для данного минерала разработана методика определения содержания окисного железа, основанная на измерении относительной интенсивности рентгеновских линий Fe L_β и Fe L_α.

Полученные данные позволяют построить калибровочный график для определения доли окисного железа в хромшпинелидах по отношению интенсивностей $I(L_{\beta})/I(L_{\alpha})$ по аналогии с тем, как это было сделано для магнетитов [4]. В качестве реперных образцов взяты образцы хромшпинелида, в которых отношение $x = Fe^{3+}/Fe^*$ было определено методом ядерного гамма-резонанса (ЯГР-спектроскопии) [6]. Используя полученные значения $n = I(L_{\beta})/I(L_{\alpha})$ и полагая, что отношение интенсивностей в максимуме мало отличается от отношения интегральных интенсивностей, построили график зависимости $x = f(n)$. Линейная аппроксимация графика методом наименьших квадратов дает уравнение $x = a + bn$, где $a = 1,885$, $b = 2,840$, коэффициент корреляции $r = -0,706$, среднее квадратичное отклонение $sd = 0,063$ (рис. 2).

Также были проведены измерения относительной интенсивности $n = I(L_{\beta})/I(L_{\alpha})$ в образцах хромшпинелида и ильменита из отложений бассейна Верхней Камы (Коми-Пермяцкий автономный округ) [5] и определена доля трехвалентного железа по градуировочному графику $x = 1,885 - 2,840n$. Для сравнения в табл. 1 приведены результаты, вычисленные "катионным" методом [6].

Привлечение спектров железа в металле и пирите необходимо в методическом плане для воспроизведения ранее полученных результатов, а также в связи с тем, что нами ранее с помощью рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии выполнены исследования спектров железа в пирите и халькопирите [2]. Поскольку среди железо-хромовых оксидов нет минералов, в структуре

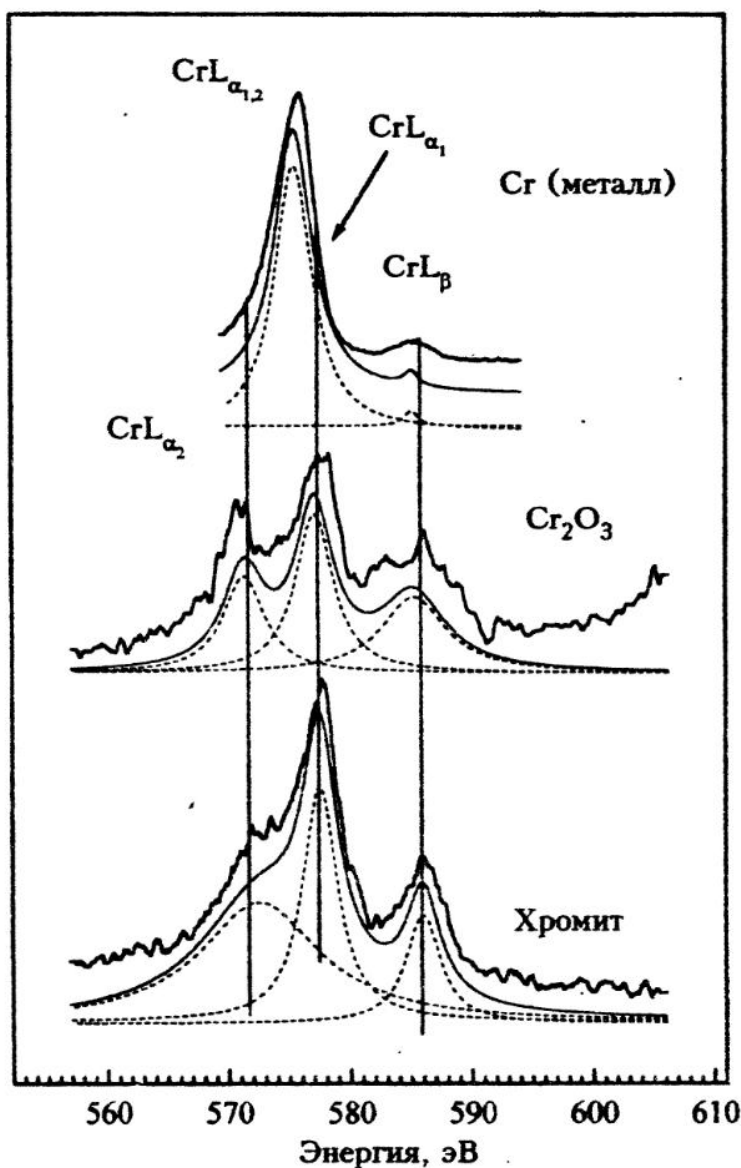


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные спектры $CrL_{\alpha, \beta}$ металлического хрома, окиси хрома и хромшпинелида и их разложение на составляющие компоненты

которых железо находится исключительно в тетраэдрическом окружении кислорода, представляется важным исследование рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров железа в сульфидах, где оно находится в четверной координации (халькопирит). Вместе с тем хорошо изучены сульфидные аналоги практически известных кислородных шпинелей, что на основе привлечения литературных данных позволит построить адекватную модель изоморфизма разновалентных ионов переходных металлов в структуре природных хромшпинелидов.

Таким образом, исследованы рентгеновские эмиссионные спектры хромшпинелидов $(Fe^{2+}, Mg)(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$ на рентгеноспектральном микроанализаторе. Проведено их сравнение со спектрами других соединений железа и хрома. По реперным образцам построен градуировочный график расчета степени окисления железа в оксидных минералах. Предложенный способ полуколичественного определения степени окисления железа в хромшпинелиде методом рентгеноспектрального микроанализа может применяться при решении петрологических проблем. Результаты, же, полученные методами классической "мокрой" химии или мессбауэровской спектроскопии (ЯГРС), дают усредненные значения, не отражающие локальный химический состав минералов.

Учитывая отсутствие в литературе данных по рентгеновским эмиссионным спектрам хрома в хромшпинелидах, а также важность степени окисления железа и хрома в окситермобарометрии мантийных пород, мы предприняли исследование L -спектров хрома в хромшпинелиде, оксиде хрома и металлическом хrome. Спектры хрома в данных соединениях показаны на рис.3. Спектры хрома

раздлагали, используя программу ORIGIN (версия 3.5) и постулируя, что рентгеновские спектры имеют форму Лоренца. Характеристика полученных рентгеновских L -спектров для различных соединений приведена в табл. 2.

Спектр металлического хрома имеет неразрешенный дублет CrL_{α} . В хромшпинелиде и оксиде хрома хорошо разрешаются линии дублета $L_{\alpha 1,2}$. Разница на шкале энергий между линиями дублета $L_{\alpha 1,2}$ изменяется от 5,0 (хромшпинелид) до 5,8 эВ (оксид хрома). Отношение площадей SL_{β}/SL_{α} (SL_{α} - суммарная площадь компонент $L_{\alpha 1}$ - и $L_{\alpha 2}$ -линий) равно 0,167 для хромшпинелида и 0,491 для оксида хрома. Наряду с этим наблюдается смещение расчетных и наблюдаемых максимумов всех линий $CrL_{\alpha 1}$, $CrL_{\alpha 2}$ и CrL_{β} . В приведенных данных наибольший интерес представляет спектр окиси хрома Cr_2O_3 , показывающий отчетливое разрешение дублета $CrL_{\alpha 1,2}$, что наряду с детальной изученностью данного соединения другими методами позволит, по-видимому, использовать его в качестве эталона. Исследование спектров $CrL_{\alpha, \beta}$ открывает возможность разработать методику определения степени окисления хрома в локальном объеме методом рентгеноспектрального микроанализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 97-05-65040).

Список литературы

1. Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Финкельштейн Л.Д. Рентгеновская спектроскопия твердых тел. М.: Наука, 1988. 175 с.
2. Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Шамин С.Н. и др. Исследование электронной структуры сульфидов меди и железа методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии // Тез. докл. Научной сессии ИФМ УрО РАН. Екатеринбург, 1997. С.30-31.
3. Лапутина И.П. Микросонд в минералогии. М.: Наука, 1991. 144 с.
4. Павлова Л.А., Парадина Л.Ф. Рентгеноспектральный микроанализ и его применение в геологии. Якутск: СО АН СССР, 1990. 188 с.
5. Узрюмов А.Н., Узрюмов А.Н., Дворник Г.П., Балахонов В.С. и др. Типохимизм хромшпинелидов из нижнетриасовых, среднеюрских отложений, послееюрских аргиллизитов, четвертичных флювиогляциальных и аллювиальных отложений бассейна Верхней Камы // Материалы Уральской летней минералогической школы. Екатеринбург, 1997. С. 86-88.
6. Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Уймин С.Г. и др. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оксидометрии хромитоносных ультрамафитов Урала. Екатеринбург, 1996. 137 с.
7. Kurmaev E.Z., Galakhov V.R., Fedorenko V.V. et al. X-ray emission, photoelectron spectra, and electronic structure of $Sr_2CuO_2F_{2+s}$ // Phys. Rev. B. 1995. V.52, № 4. P. 2390-2394.