

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С.Л. Вотяков, О.Б. Мильдер, А.В. Пикулев, В.А. Семёнкин

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАБОТКЕ МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ АМФИБОЛОВ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЙ СВЕРХТОНКИХ ПАРАМЕТРОВ В МНОГОМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Амфиболы, имеющие в общем случае состав $W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH, F, Cl)_2$ (где $W=Ca, Na, K$; $X=Ca, Fe^{2+}, Li, Mg, Mn, Na$; $Y=Al, Cr, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn, Ti$; $Z=Al, Si, Ti$), относятся к числу сложных минералов с точки зрения интерпретации в них данных мёссбауэровской спектроскопии ионов железа. Это связано со значительными вариациями по содержанию различных катионов в подрешетке, широко развитыми изоморфными замещениями анионных ОН-групп на галогены, возможной депротонизацией ОН-групп, и, как следствие, большими вариациями размерных и симметричных параметров структурных позиций, заселяемых ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , – вариациями степени ионности-ковалентности связи, градиентов электрического поля на ядрах железа и др. Обширная литература посвящена анализу мёссбауэровских спектров железа в амфиболах, особенностям внутрикристаллического упорядочения этих ионов [Литвин, 1977; Радиоспектроскопия слюд и амфиболов, 1980; Лапидес, Валетов, 1986; Иваницкий и др., 1994; Вотяков и др., 1998; Bancroft, Burns, 1969; Ernst, Wai, 1970; Bancroft, Brown, 1975; Goldman, 1979; Hawthorne, 1981]. Традиционно, для аппроксимации экспериментальных спектров применяется «дискретное приближение» четырехдублетной моделью: из их числа один несколько уширенный дублет с пониженными значениями квадрупольных расщеплений (QS) и изомерных сдвигов (IS) сопоставляется с ионами Fe^{3+} , а три остальных дублета с повышенными значениями QS и IS – с ионами Fe^{2+} . Используемая в литературе модель исходит из следующих кристаллохими-

ческих предположений. Катионы Fe^{2+} преимущественно занимают три неэквивалентные октаэдрические M_1-M_3 -позиции. В M_1 и M_3 -позициях они находятся в окружении четырех ионов кислорода и двух ОН-групп, симметрия M_1 -позиции – 2, M_3 – 2/m; октаэдрическая M_2 -позиция – чисто кислородная, ее симметрия – 2 (все данные для моноклинных амфиболов). Квадрупольный дублет с наибольшим значением расщепления традиционно соотносится с катионами Fe^{2+} в наименее искаженном октаэдре M_1 . Значения квадрупольного расщепления (QS) несколько ниже в M_3 -позиции, еще ниже в искаженном октаэдре M_2 . Указывалось на возможное вхождение ионов Fe^{2+} и в M_4 -позицию, имеющую симметрию 2 и координационное число 8; значения QS ионов Fe^{2+} в M_4 -позиции – наименьшие. Отметим также, что в амфиболах часть ОН-групп может быть замещена ионами галогенов или депротонизирована (разрушена согласно схеме $OH > O^{2-} + H^+$), что усложняет ситуацию при интерпретации экспериментальных спектров, увеличивая число позиций с разнообразными анионами в ближайшем окружении Fe^{2+} и вызывая появление дополнительных неразрешенных мёссбауэровских линий. Последний из четырех дублетов на спектре с наименьшими значениями IS и QS сопоставляется с ионами Fe^{3+} . Согласно многочисленным исследованиям амфиболов различного генезиса и состава, ионы Fe^{3+} могут занимать в структуре этого минерала все три октаэдрические M_1-M_3 -позиции. Предпринимались попытки разложения мёссбауэровского спектра Fe^{3+} на несколько дублетов, связанных с различными позициями этого катиона, указывалось на преимущественное

вхождение Fe^{3+} в M_2 -позиции, приводились данные по заселенности и других позиций, однако величины IS, QS-параметров, насколько нам известно, не публиковались. Иногда при построении кристаллохимических формул амфиболов тетраэдрическая группа (Z-ионы Al, Si, Ti) формально дополняется до 8 ат.ед. включением катионов окисного железа. Однако структурными и мёссбауэровскими исследованиями эта возможность строго не доказана.

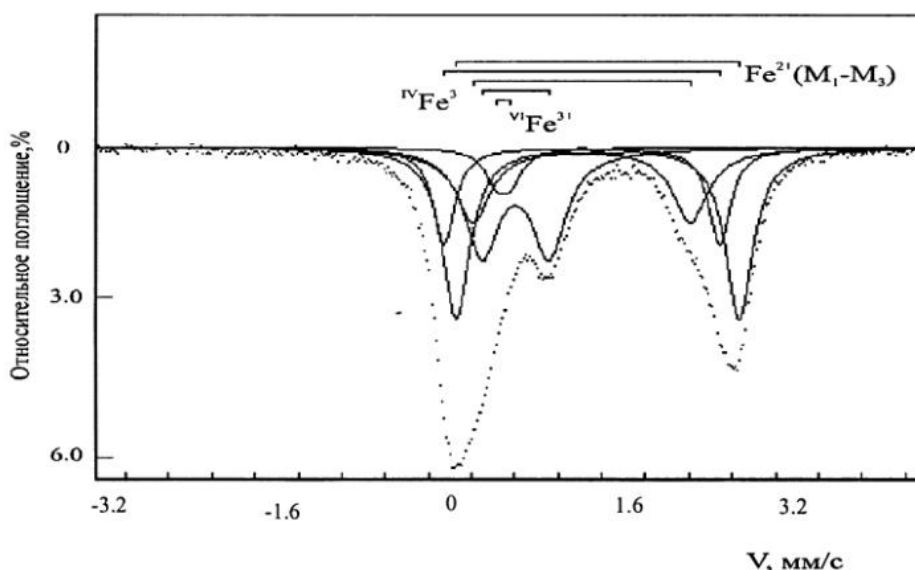
Подводя итоги приведенному литературному обзору, отметим, что вопрос о продолжении методических исследований по обработке и интерпретации мёссбауэровских спектров амфиболов остается актуальным и в наше время, в особенности в связи с развитием новых подходов в этой области, основанных на анализе распределений в многомерном пространстве сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров. Координатами в этом многомерном пространстве являются изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитное сверхтонкое поле, полуширина линий компонент спектра и т.д., а также вероятность обнаружить то или иное состояние резонансного иона. Само распределение представляет собой проекцию описанного сечения на любую из выбранных плоскостей. Например, распределение $P(QS)$ есть проекция сечения на плоскость «квадрупольное расщепление – вероятность обнаружить ядерное состояние». Работы по обработке и интерпретации мёссбауэровских спектров в данной методологии активно проводятся канадскими минералогами, в частности, ими получены интересные результаты для некоторых слоистых силикатов [Rancourt, 1991, 1994; Rancourt, Ping,

1991, 1994]. Для мёссбауэровских спектров минералов из группы амфиболов подобный анализ ранее не выполнялся. Настоящая работа частично восполняет этот пробел. В ней выполнено мёссбауэровское исследование серии пробоговых обманок из Кусинского ильменит-титаномagnetитового месторождения, существенно различающихся по условиям образования. Анализ результатов проведен как в рамках традиционного подхода – дискретного разложения, так и с использованием анализа распределений в многомерном пространстве сверхтонких параметров мёссбауэровских.

Экспериментальные исследования выполнены в лаборатории мёссбауэровской спектроскопии на кафедре экспериментальной физики УГТУ-УПИ. Спектры образцов получены на прецизионном спектрометре CM2201 при постоянном ускорении в геометрии пропускания при комнатной температуре, в скоростном диапазоне ± 4 мм/с. Типичный спектр для амфибола KC-102 представлен на рис. 1; калибровка скоростной шкалы проведена относительно $\alpha\text{-Fe}$; эффективная толщина образцов составляла 10 мг/см^2 железа в естественной смеси изотопов, что соответствует приближению тонкого поглотителя (это приближение является важным при восстановлении распределения сверхтонких параметров спектра, так как при этом не требуется дополнительная предварительная обработка спектра, учитывающая увеличение полуширины линий компонент за счет эффекта самопоглощения).

В рамках традиционного подхода – дискретного разложения спектра на дублеты – выбор их числа не однозначен, ничем не лимити-

Рис. 1. Типичный мёссбауэровский спектр амфибола (проба KC-102) и вариант его разложения на пять дублетов, стартовые параметры которых получены из функции их распределения в многомерном пространстве.



руется и определяется достаточно субъективно. Для широко используемой четырехдублетной модели нами получено, с использованием программы UNIVEM-4 (НИИ Физики Ростовского госуниверситета), что значения расчетных параметров близки приведенным в цитированных выше работах; один неразрешенный дублет с пониженными значениями QS и IS сопоставляется с ионами Fe^{3+} , а три остальных дублета – с ионами Fe^{2+} . Обращает на себя повышенное (до 0.43–0.46 мм/с) значение ширины линий (W) дублета окисного железа, что указывает на его неэлементарность. В связи с этим нами была проведена аппроксимация спектров с использованием пятидублетной модели (модель I в таблице).

Анализ данных показывает, что при переходе от четырех- к пятидублетной модели дублет с пониженными значениями QS и IS, сопоставляемый с ионами Fe^{3+} , распадается на две компоненты, однако придать возникающей второй компоненте определенный кристаллохимический смысл затруднительно: ее параметры не укладываются в рамки известных представлений о влиянии на них типа позиции иона. Параметры трех дублетов, связанных с ионами Fe^{2+} , практически не изменяются и имеют те же значения, что и в четырехдублетной модели. Таким образом, формальное увеличение числа компонент при дискретном разложении спектра не приводит к физически значимым результатам.

Значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров амфиболов, полученные при использовании различных моделей их разложения

Проба	Дублет	Модель I					Модель II		Модель III					Ион, позиция
		IS	QS	W	S	χ^2	IS	QS	IS	QS	W	S	χ^2	
KC-60	1	-0.02	0.57	0.23	4.8	1.641	0.23	0.19	0.15	0.25	0.32	5.8	1.647	$\text{Fe}^{3+}(\text{T})$
	2	0.39	0.66	0.39	32.2		0.4	0.65	0.40	0.63	0.38	31.3		$\text{Fe}^{3+}(\text{M}_{1-3})$
	3	1.03	1.96	0.4	13.2		0.92	2.10	0.97	2.07	0.39	12.9		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_2)$
	4	1.11	2.44	0.31	21.9		1.04	2.42	1.10	2.47	0.31	23.1		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_3)$
	5	1.14	2.74	0.28	28		1.13	2.68	1.13	2.77	0.27	26.9		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_1)$
KC-64	1	0.08	0.38	0.35	9.2	1.36	0.21	0.19	0.20	0.16	0.33	8.7	1.374	$\text{Fe}^{3+}(\text{T})$
	2	0.40	0.66	0.37	28.1		0.39	0.68	0.38	0.69	0.38	28.7		$\text{Fe}^{3+}(\text{M}_{1-3})$
	3	1.01	2.05	0.42	14.5		0.92	2.13	0.96	2.14	0.41	13.8		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_2)$
	4	1.10	2.5	0.32	21.6		1.03	2.42	1.10	2.49	0.32	21.5		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_3)$
	5	1.13	2.78	0.27	26.6		1.13	2.7	1.13	2.78	0.27	27.2		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_1)$
KC-65	1	-0.01	0.56	0.25	7.2	1.471	0.21	0.20	0.20	0.17	0.32	8.4	1.484	$\text{Fe}^{3+}(\text{T})$
	2	0.40	0.66	0.38	31.3		0.39	0.69	0.39	0.69	0.38	30.4		$\text{Fe}^{3+}(\text{M}_{1-3})$
	3	1.01	2.03	0.37	13.2		0.92	2.13	0.93	2.18	0.33	11.2		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_2)$
	4	1.11	2.46	0.3	21.7		1.05	2.44	1.11	2.47	0.33	26.1		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_3)$
	5	1.14	2.76	0.27	26.7		1.13	2.7	1.13	2.78	0.26	24		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_1)$
KC-100	1	0.04	0.69	0.21	5.1	1.99	0.31	0.22	0.35	0.13	0.29	6.9	2.018	$\text{Fe}^{3+}(\text{T})$
	2	0.44	0.53	0.39	23.7		0.43	0.58	0.42	0.6	0.36	21.6		$\text{Fe}^{3+}(\text{M}_{1-3})$
	3	1.01	1.91	0.37	16.7		0.93	2.02	0.99	1.96	0.4	18.8		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_2)$
	4	1.11	2.41	0.35	29.7		1.03	2.31	1.10	2.45	0.33	27.1		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_3)$
	5	1.15	2.71	0.28	24.8		1.15	2.68	1.13	2.74	0.28	25.5		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_1)$
KC-102	1	0.03	0.64	0.22	4.7	1.691	0.28	0.19	0.29	0.14	0.25	5.0	1.749	$\text{Fe}^{3+}(\text{T})$
	2	0.40	0.64	0.39	26.5		0.42	0.59	0.41	0.62	0.39	26.2		$\text{Fe}^{3+}(\text{M}_{1-3})$
	3	1.08	1.84	0.39	16.2		0.94	2.05	1.02	2	0.41	19.2		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_2)$
	4	1.11	2.38	0.32	24.5		1.04	2.32	1.02	2.54	0.25	15.7		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_3)$
	5	1.14	2.68	0.29	28.2		1.13	2.6	1.17	2.61	0.31	33.9		$\text{Fe}^{2+}(\text{M}_1)$

Примечание. Значения сверхтонких параметров спектров получены: в модели I – из дискретной обработки спектра без использования параметров функции распределения; в модели II – из функции распределения IS, QS в многомерном пространстве; в модели III – из дискретной обработки спектра с использованием параметров функции распределения IS, QS в многомерном пространстве; значения IS, QS, W в мм/с, S в %.

Расчет распределений сверхтонких параметров спектров проводился с использованием пакета MOSMOD2 (Rancourt, University of Ottawa, Canada). Распределения получены в условиях жесткой регуляризации с определением положения линий по производной спектральной линии второго порядка и уточнены в тех же условиях по производной четвертого порядка. Отметим, что, в силу описанного алгоритма восстановления распределения сверхтонких параметров спектра, достоверно могут быть описаны лишь компоненты, изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления которых образуют множества плавно возрастающих параметров, т.е. $IS_1 < IS_2 < IS_3$ и т.д. и при этом $QS_1 < QS_2 < QS_3$ и т.д. Таким образом, при построении распределения не могут быть получены компоненты, значения QS которых близки, а значения IS – сильно различаются. Результаты сечения плоскостью в пространстве параметров, указывают лишь на наиболее вероятные, линейно зависящие параметры компонент. Поэтому большему значению QS всегда будет соответствовать большее значение IS, большая полуширина дублета и т.д.

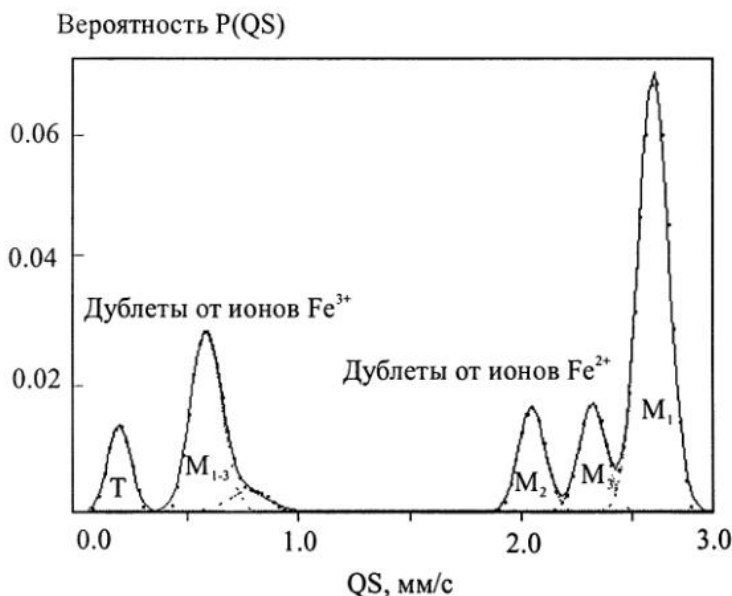
Процедура восстановления распределения сверхтонких параметров представляет собой поиск секущей плоскости в многомерном пространстве сверхтонких параметров. Поскольку мы имеем дело с секущей плоскостью, то все значения сверхтонких параметров линейно изменяются в некотором диапазоне, определяемом начальными условиями и способом поиска распределения (сечения). Основная задача состоит в придании физического, кристаллохимического смысла восстановленному распределению мёсбауэровских параметров; как показывает наш опыт работы, это удается сделать далеко не всегда.

Для всех исследованных проб амфиболов распределения значений квадрупольных расщеплений $P(QS)$ имеют вид суперпозиции пяти основных достаточно разрешенных пиков;

Рис. 2. Расчетная форма распределения квадрупольного расщепления для спектра образца амфибола КС-102 и сопоставление отдельных пиков на нем ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} .

положения их максимумов составляют 0.19–0.22, 0.58–0.68, 2.02–2.13, 2.31–2.44 и 2.60–2.70 мм/с. Типичное распределение $P(QS)$ для амфибола КС-102 показано на рис. 2, где также представлена его аппроксимация суперпозицией пиков гауссовой формы (математическая обработка с помощью пакета Microcal Origin 5.0); параметры пиков относительно α -Fe (модель II) приведены в таблице (погрешность их определения не выше половины последнего значащего разряда). Ширина каждого из приведенных пиков не превышает 0.14 мм/с, что значительно меньше экспериментально наблюдаемой полуширины линий калибровочного спектра (0.23–0.24 мм/с). Это говорит о том, что наблюдаемый спектр носит дискретный характер, т.е. в минерале реализуется конечное число, а именно пять, различных ядерных состояний иона железа. Этот вывод имеет принципиальное значение: он позволяет от субъективного подхода в разложении спектра на дискретные компоненты перейти к математически обоснованному выбору числа компонент и стартовых значений сверхтонких параметров.

На рис. 2 явно выделяется две физически различные группы дублетов: с пониженными и повышенными значениями QS. При машинной обработке экспериментального спектра с использованием в качестве стартовых пяти основных дискретных компонент с параметрами, соответствующими полученным в распределении (модель III), задача быстро сходится (полученные данные приведены на рис. 1 и в таблице). Физический смысл дублетов достаточно обоснован: три пика, имеющие повышенные



значения QS в диапазоне от 2 до 3 мм/с, соответствуют трем неэквивалентным M_1 – M_3 -позициям Fe^{2+} в исследуемом образце. Сверхтонкие параметры пиков Fe^{2+} , полученные при дискретном описании спектра, согласуются с параметрами, получаемыми из распределения, в пределах $5 \pm 7\%$ погрешности (таблица, модели II и III). Два дублета с пониженными значениями QS могут быть сопоставлены ионам Fe^{3+} в двух существенно различных позициях: вероятно, тетраэдрической и суперпозиции октаэдрических. Тетраэдру соответствуют пик с $QS=0.2$ мм/с, эта компонента при разложении выглядит как монолиния с полушириной порядка 0.4 мм/с. Дублеты от ионов Fe^{3+} в M_1 – M_3 -позициях, по-видимому, не разрешены и дают единый суперпозиционный сигнал. Известно, что ионы Fe^{3+} в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении в структуре различных силикатных минералов проявляют себя в виде дублетов с различными значениями IS и QS, причем для Fe^{3+} в тетраэдре значения этих параметров ниже, что вполне согласуется с полученными нами данными. Из таблицы, где приведены данные обработки спектров для пяти проб амфиболов, видно, что соотношение числа ионов закисного железа несколько отклоняется от числа кристаллографических M_1 – M_3 -позиций (2:2:1), т.е. фиксируется некоторое обогащение одной из позиций по сравнению с другими. Относительная доля ионов окисного железа в тетраэдре незначительна, она не превышает 9% от общей площади спектра, что в 3–5 раз меньше, чем доля ионов окисного железа в октаэдре.

Таким образом использование при разложении мессбауэровских спектров амфиболов процедуры, основанной на анализе распределений в многомерном пространстве сверхтонких параметров, позволило обосновать их дискретный характер, выделить из суперпозиционного спектра компоненты, соответствующие трем неэквивалентным M_1 – M_3 -позициям Fe^{2+} , а также ионам Fe^{3+} как в тетраэдрической, так и в октаэдрических M_1 – M_3 -позициях. Получены численные параметры спектров отдельных ядерных состояний железа, которые могут рассматриваться в качестве эталонных для минералов из группы амфиболов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, коды проектов 00-05-64499, 01-05-65214 и p2001 урчел-01-26.

Список литературы

- Вотяков С.Л., Бородина Н.С., Быков В.Н. и др. Катионы железа в амфиболах из гранитоидов Урала: ЯГР-анализ внутрикристаллического распределения, сопоставление с сосуществующими биотитами // Геохимия, 1998. № 10. С. 1021–1032.
- Иваницкий В.П., Литвин А.Л., Остапенко С.С. и др. Влияние термических процессов окисления и дегидроксиляции на структуру и физико-химические свойства гастигситовой роговой обманки // Минералогический журнал, 1994. Т. 16. № 2. С. 36–49.
- Латидес И.Л., Валетов Т.А. Упорядоченность катионов в амфиболах. М.: Наука, 1986. 124 с.
- Литвин А.Л. Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. Киев: Наукова думка, 1977. 235 с.
- Радиоспектроскопия слюды и амфиболов. Киев: Наукова думка, 1980.
- Bancroft G.M., Burns R.G. Messbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles // Miner. Soc. Amer. Pap., 1969. V. 2. P. 137–148.
- Bancroft G.M., Brown J.R. A Messbauer study of coexisting hornblendes and biotites: quantitative Fe^{3+}/Fe^{2+} ratios // Am. Miner., 1975. V. 60. № 3–4. P. 265–272.
- Ernst W.G., Wai C.M. Messbauer, infrared, X-ray and optical study of cation ordering and dehydrogenation in natural and heat-treated sodic amphiboles // Amer. Miner., 1970. V. 55. P. 1226–1258.
- Hawthorne F.C. Crystal chemistry of the amphiboles. Amphibole spectroscopy // In: Amphiboles and other hydrous pyroboles – mineralogy. Reviews in mineralogy, 1981. V. 9A. P. 1–95. P. 103–111.
- Goldman D.S. A reevaluation of the Messbauer spectroscopy of calcic amphiboles // Amer. Miner., 1979. V. 64. № 1–2. P. 109–118.
- Rancourt D.G. Messbauer spectroscopy of minerals. I. Inadequacy of lorentzian-line doublets in fitting spectra arising from quadrupole splitting distributions // Phys. Chem. Min., 1994. V. 21. P. 244–249.
- Rancourt D.G. Messbauer spectroscopy of minerals. II. Problem of resolving cis and trans octahedral Fe^{2+} sites // Phys. Chem. min., 1994. V. 21. P. 250–257.
- Rancourt D.G., Ping J.Y., Berman R.G. Messbauer spectroscopy of minerals. III. Octahedral-site Fe^{2+} quadrupole splitting distributions in the phlogopite-annite series // Phys. Chem. min., 1994. V. 21. P. 258–267.
- Rancourt D.G., Ping J.Y. Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in messbauer spectroscopy // Nucl. Inst., 1991. B. 58. P. 85–97.