Решение получено в следующих предположениях: $|\gamma|<1$; $|q|<1$;

$$\left|\frac{(a_3+b_2-a_1)^3}{a_2b_2(b_1+a_2-a_1)(1-\gamma)}\right|\gg 1;\quad \left|\frac{a_3+b_2-b_1-a_2}{a_2b_2(a_1-b_1-a_2)}\right|\gg 1;$$

$$\frac{(a_3+b_2-b_1-a_2)^2}{4a_2b_2}\gg 1;\quad \left|\frac{(a_1-a_3-b_2)^3}{a_1b_1(a_2+b_1-a_3-b_2)(1-q)}\right|\gg 1.$$

Данные условия, как показывает численный расчет, выполняются в довольно широком диапазоне значений констант скорости, соответствующих экспериментальным значениям этих величин в реальных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Holzwarth A. R.//Photochem. Photobiol. 1986. 43, N 6. P. 707. [2] Klimov V. V., Klevanik A. V., Shuvalov V. A.//FEBS Lett. 1977. 82. P. 183. [3] Knox R. S.//J. Theor. Biol. 1968. 21. P. 244. [4] Woodbury N. W. T., Parson W. W.//Biochim. et Biophys. Acta. 1984. 767. P. 345. [5] Рубин А. Б., Кононенко А. А., Пащенко В. З. и др.//Итоги науки и техники. Сер. Биофизика. 1987. 22. С. 1. [6] Фотосинтез./Под ред. Говинджи. М., 1987. Т. 1. [7] Торгашин В. М., Мелихова Е. М., Кукушкин А. К.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1987. 28, № 5. С. 49. [8] Woodbury N. W. T., Parson W. W.//Biochim. et Biophys. Acta. 1986. 850, N 1. P. 197.

Поступила в редакцию
27.12.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31, № 2

УДК 539.211+541.182

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ОБМЕННЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА, АДСОРБИРОВАННОГО В СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

А. А. Залуцкий, Р. Н. Кузьмин

(кафедра физики твердого тела)

Поверхность слоистых алюмосиликатов катализирует процесс агрегации железа. На первом этапе глинистые минералы адсорбируют из раствора ионы Fe^{3+}, которые в дальнейшем под влиянием поверхности при различных воздействиях агрегируют в димеры $[Fe_2^{3+}(OH)_2^-]^{4+}$, а на следующем этапе — в полимерные пленки со структурой, подобной гидроокиси. При действии низких давлений ($\sim 10^7$ Па) и постоянного электрического тока для ионов и димеров наблюдается переход $Fe^{3+}\to Fe^{2+}$.

Проведенные к настоящему времени исследования состояния обменного железа в алюмосиликатах [1], имеющих строение, типичное для многих сэндвичных систем, не дают окончательного ответа на вопрос, в какой обменной форме оно существует на поверхности минерала и какие изменения этой формы происходят при его адсорбции из растворов. В основном все предыдущие исследования [2—4] были нацелены на физико-химические свойства катионозамещенных форм глин, а не на состояние и превращение соединений железа на их поверхности, и до настоящего времени не была зарегистрирована ионная форма.

Целью настоящей работы было исследование трансформации обменных форм железа на поверхности алюмосиликатов (монтмориллонит, вермикулит) в результате различных воздействий. Для насыщения использовался раствор $FeCl_3$ (pH меньше 1,5), обогащенный на 94% изотопом ^{57}Fe. Для изучения электронного состояния атомов железа в

полученных системах применяли ядерную гамма-резонансную (ЯГР) спектроскопию. Спектры регистрировались в режиме постоянных ускорений в геометрии пропускания. Параметры ЯГР приведены относительно нитропруссида натрия.

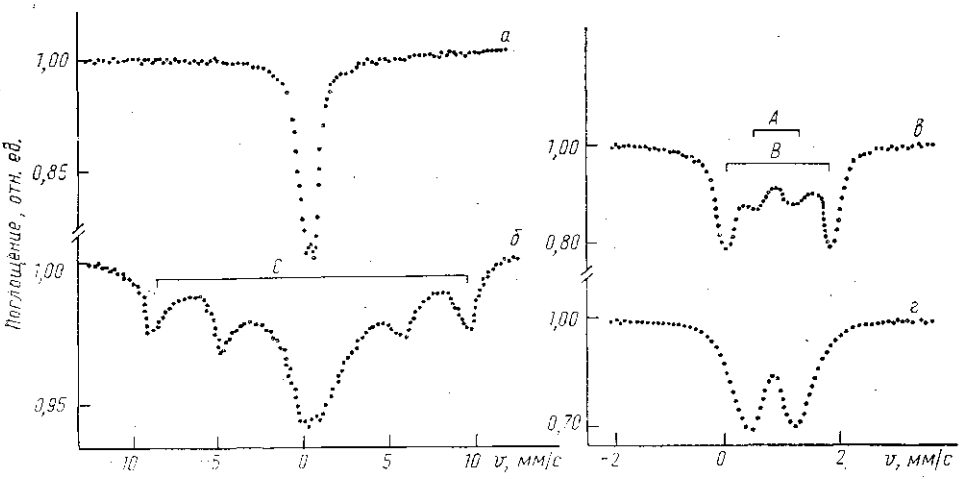

Рис. 1. Мёссбауэровские спектры Fe-монтмориллонита при $T=140$ К: высушенного над силикагелем ($p/p_0=0$) (*а*, *г*) и увлажненного после высушивания (*б*, *в*)

В ЯГР-спектре формы С (рис. 1, *б*) наблюдается сверхтонкая структура (СТС), которая часто присутствует в спектрах ферромагнетиков и антиферромагнетиков. Вид полученного нами спектра — типично релаксационный. Однако величина сверхтонкого поля на ядре (570 кЭ) превосходит значение 544 кЭ, найденное для α—Fe_2O_3 при $T=4$ К. Данное различие и тот факт, что образование магнитоупорядоченной фазы маловероятно (pH меньше 1,5), позволяют сделать вывод, что в межслоевом пространстве минерала находятся ионы Fe^{3+}, гидратированные молекулами воды. Так как в наших исследованиях концентрации железа были менее 1 мол.%, то диполь-дипольное взаимодействие ионов не влияло на ЯГР-спектры. Подобные объекты могут представлять интерес для изучения физики релаксационных явлений, так как имеют большие времена спин-решеточной релаксации (τ_s) при относительно высоких температурах (до $\sim$230 К). Другой особенностью полученной системы является то, что на характер СТС спектра резко влияет адсорбция воды (рис. 1, *а*, *б*). Отсутствие СТС в спектрах ионной формы высушенного образца указывает на то, что τ_s у высушенного образца меньше, чем у влажного. Релаксационный характер спектров определяется в основном спин-решеточной релаксацией, о чем свидетельствует сильная зависимость СТС спектра от температуры.

Для изучения превращений обменных аквакомплексов железа образцы были подвергнуты различным внешним воздействиям (рис. 2). Поверхность минералов по-разному агрегирует ионное железо, вводимое в алюмосиликаты из раствора. Повышение pH суспензии до 2,4 приводит к агрегации ионов в димеры железа $[Fe_2^{3+}(OH)_2^-]^{4+}$ [5, 6], содержание которых увеличивается и достигает максимума при pH 4,25. В диапазоне pH от 4,65 до 6,20 димеры перестраиваются в кластерную фазу, дающую дублет *А* ($\delta=0{,}70$ мм/с, $\Delta=0{,}68$ мм/с, $\Gamma=0{,}60$ мм/с). Принимая во внимание результаты обработки температурных зависи-

мостей параметров ЯГР-спектров [7], данные ЭПР и магнитные измерения [8] и учитывая, что размещение объемных структур в межслоевом пространстве невозможно, мы относим эту форму к двумерным сеткам, полимеризованным в структуру, подобную гидроокиси. Она образована октаэдрами из ОН-групп и атомов кислорода, в центре которых находится ион Fe^{3+}. При удалении влаги димеры полностью разрушаются, увеличивая тем самым кластерный вклад (см. рис. 1, *в*, *г*). Последующее увлажнение восстанавливает исходное распределение форм железа. Это можно объяснить тем, что при высушивании образца отдельно расположенные димеры сближаются и образуют фазу, явля-

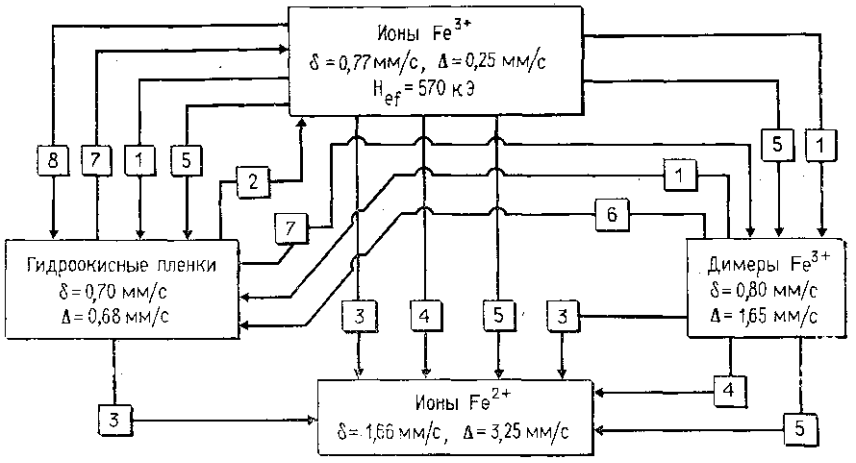

Рис. 2. Схема взаимных превращений различных комплексов железа, адсорбированных на монтмориллоните при повышении (*1*) и понижении (*2*) pH суспензии; действии химических восстановителей (*3*), постоянного электрического тока (*4*) и малых давлений ($\sim 10^{+}$ Па) (*5*); высушивании над силикагелем (*6*), увлажнении (*7*) и отжиге при $T = 105°C$ (*8*)

ющуюся первой ступенью при формировании аморфной гидроокиси (при увлажнении она за счет гидратации легко распадается на составляющие димеры). На следующей ступени происходит выделение лишних гидроксильных групп и замена части их на кислород. Агрегация димеров сопровождается повышением симметрии окружения атомов железа, что проявляется в уменьшении квадрупольного расщепления мёссбауэровского дублета от 1,66 до 0,68 мм/с. Обратный процесс разрушения кластеров затруднен из-за взаимодействия их с поверхностью минерала, и только при pH меньше 2,0 около 75% комплексов разрушается с образованием ионов Fe^{3+}. Таким образом, при адсорбции железа в межслоевом пространстве образуются устойчивые гидроокисные «области», что объясняет хлоритизацию у разбухающих минералов, происходящую в природных геохимических процессах [9]. В вермикулите, отличающемся большим нескомпенсированным структурным зарядом, процессы агрегации начинаются при более низких pH и образующиеся кластеры значительно устойчивее, чем в монтмориллоните. В вермикулите ионная форма железа не наблюдалась.

При прохождении через образец постоянного электрического тока для ионов железа наблюдается переход $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ (рис. 3), причем количество Fe^{2+} возрастает при повышении напряжения до некоторого критического $U_{ст} = 1{,}3$ В, после которого процесс идет в обратном на-

правлении: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. При этом следует отметить, что если исходной была форма *C*, то она при $U > U_{cr}$, минуя состояние акваиона, переходит сразу в кластеры. Для гидроокисных пленок восстановления Fe^{3+} не наблюдалось. Анализ полученных данных показал, что переход $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ имеет более сложную природу, чем при обычном восстановлении продуктами электролиза, и связан с донорной активностью поверхности исследованных минералов.

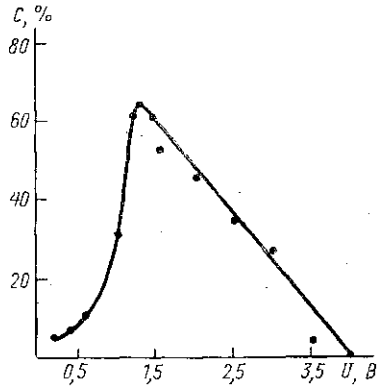

Рис. 3. Содержание Fe^{2+} в зависимости от напряжения

При изучении Fe-форм монтмориллонита нами было обнаружено новое явление [5], заключающееся в изменении валентного состояния димеров железа при воздействии низких давлений ($\sim 10^7$ Па). Ранее считалось, что только большие давления порядка десятков и сотен килобар способны привести к изменению электронного строения атомов [10]. В нашем случае причина обнаруженного явления заключается, по-видимому, в каталитических свойствах поверхности алюмосиликатов, несущей на себе свободные электроны, которые возникают при замещениях атомов в структуре, например Si^{4+} на Al^{3+}. Одним из возможных процессов, происходящих при воздействии давления, является отрыв электрона от структурных атомов кислорода и захват их обменными формами Fe^{3+}. При действии давления также наблюдалось изменение электронного состояния ионов. Так, при pH от 0,0 до 1,0 происходило восстановление ионов железа, а при pH 1,5 ионы железа агрегировали в димеры железа и гидроокисные пленки. Изменение форм железа носило устойчивый во времени характер и не исчезало при снятии давления. Изменений гидроокисных пленок при действии низкого давления не наблюдалось.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971. [2] Diamant A., Pasternak M., Banin A.//Clays and Clay Minerales. 1982. 31. P. 63. [3] Эйриш М. В., Двореченская А. А.//Колл. журнал. 1978. № 4. С. 810. [4] Helsen J., Goodman B. A.//Clay Minerales. 1983. 18. P. 117. [5] Бобров Н. А., Бабанин В. Ф., Залуцкий А. А. и др.//Взаимодействие мёссбауэровского излучения с веществом/Под ред. Р. Н. Кузьмина. М., 1987. С. 56. [6] Zalutskii A. A., Bobrov N. A., Kuz'min R. N.//Proc. ICAME-85, Belgium. P. 4. [7] Бобров Н. А., Бабанин В. Ф., Кузьмин Р. Н. Деп. ВИНИТИ № 823-85. М., 1985. [8] Бабанин В. Ф., Бобров Н. А., Васильев С. В., Залуцкий А. А. Деп. ВИНИТИ № 5731-85. М., 1985. [9] Соколова Т. А. Глинистые минералы в почвах гумидных областей СССР. Новосибирск, 1985. [10] Champion A. R., Vaughan R. W., Drickamer H. G.//J. Chem. Phys. 1967. 47, N 8. P. 2583.

Поступила в редакцию
06.03.89