Записки Ленинградского орденов Ленина Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XXXVIII, вып. 2, 1961 г.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ГЕТИТА И ЛЕПИДОКРОКИТА

Э. П. Сальдау

В природе известны две полиморфные модификации гидрата окиси железа — гетита α-FeO(OH) или $HFeO_2$ и лепидокрокита γ-FeO(OH). Однако до сего времени в литературе и практике для рыхлых железистых образований распространено название гидрогетита, который, по мнению Е. Я. Роде и Б. К. Бруновского, представляет собой твердый раствор воды цеолитного типа в гетите [8]. Присутствие такой воды должно было бы вызывать увеличение межплоскостных расстояний, а следовательно, и параметров элементарной ячейки так называемого гидрогетита (то же относится и к гидрогематиту). Но, как показывают рентгенометрические исследования, изменения величин межплоскостных расстояний настолько незначительны, что находятся в пределах погрешности опыта. Такие рыхлые образования, по-видимому, являются мелкодисперсным гетитом, содержащим значительное количество адсорбированной воды. Дебаеграммы гидрогетита отличаются от обычного гетита лишь сильной размытостью и шириной дифракционных линий.

По кристаллографическим и физико-химическим свойствам все природные окислы и гидроокислы железа делятся на два структурных ряда, представленных α- и γ-модификациями. В первом случае это будет гематит $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ и гетит α-FeO(OH) или $HFeO_2$, во втором — маггемит $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ и лепидокрокит γ-FeO(OH).

Условия, при которых выпадают α- и γ-формы окиси железа, еще недостаточно изучены. Предполагается, что одним из определяющих факторов является кислотность раствора: в сильнокислых растворах выпадают α-формы, в слабокислых и нейтральных — γ-формы. Однако некоторые исследователи считают, что значение имеет не столько кислотность, сколько скорость выпадения форм: при быстром окислении образуется α-FeO(OH), при медленном — γ-FeO(OH). Но скорость выпадения форм, по-видимому, увеличивается из-за обстановки, более богатой кислородом, т. е. из-за более кислой среды. Тот факт, что лепидокрокит, порождающий маггемит, образуется в менее кислой обстановке, увязывается сходством его структуры со структурой маггемита — магнетита, допускающей наличие позиций, характерных для двухвалентного железа. Гематит (а следовательно, и гетит) не имеет в структуре позиций для Fe'' поэтому α-ряд должен образовываться преимущественно в более кислых средах.

За последние годы интерес к минералам группы окислов и гидроокислов железа еще более возрос, так как они имеют большое промышленное значение. Появился ряд работ, посвященных изучению окислов и гидроокислов железа. Так Ж. Л. Кульп и А. Ф. Трайтс [15] и В. К. Келли [14] сделали попытку установить зависимость между видом кривых нагревания водных окислов железа и значением pH раствора, при котором происходило образование осадка. Авторы отметили также влияние величины частиц исследуемого материала на температуру. Оказалось, что уменьшение величины частиц гетита и лепидокрокита понижает температуру остановки.

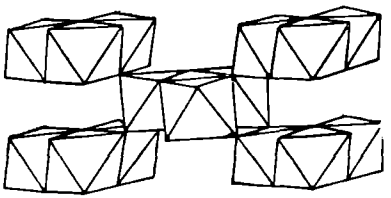


Рис. 1. Структура гетита. Ширина каждой полоски из заселенных и незаселенных октаэдров соответствует двум октаэдрам (по Н. В. Белову)

В настоящей работе мы остановимся на некоторых особенностях дебаеграмм продуктов обезвоживания гетита и лепидокрокита.

Гетит и лепидокрокит имеют различные кристаллические структуры, которые отличаются по характеру связи ионов водорода. В гетите ионы кислорода образуют плотную гексагональную упаковку, а ионы железа размещаются в октаэдрических пустотах. Кислородные октаэдры несколько искажены благодаря наличию водородных связей. Водород выступает в качестве катионов, которые благодаря малому размеру ионного радиуса симметрично располагаются между парами ионов кислорода. Если не рассматривать расположения ионов водорода, то эта структура состоит в основном из плотной упаковки ионов кислорода с ионами трехвалентого железа, находящихся в некоторых октаэдрических пустотах. Можно сказать, что она построена из бесконечных полосок, имеющих структуру типа брусита $Mg(OH)_2$ (рис. 1) и октаэдров FeO_6, связанных между собой в вершинах общими ионами кислорода (рис. 2, *а*).

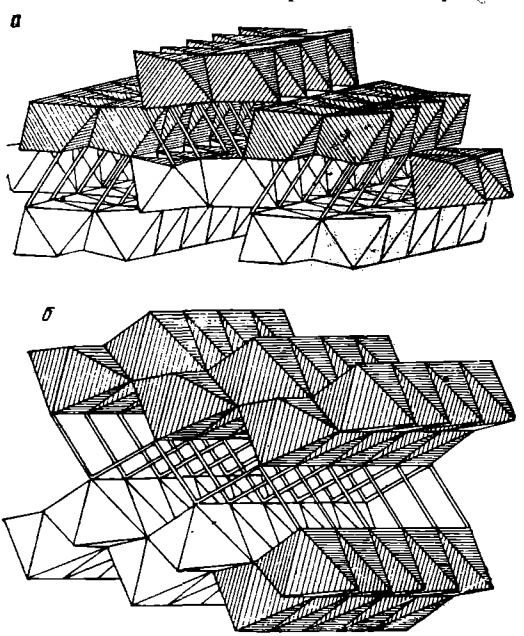


Рис. 2. Структура по Ф. Ж. Эвингу:
а — диаспора-гетита; *б* — лепидокрокита. Атомы кислорода находятся в вершинах, атомы железа — в центрах октаэдров. Двойные линии обозначают связи О—Н—О

Ширина каждой полоски из заселенных или незаселенных октаэдров — два октаэдра. В общей гексагональной упаковке вдоль тройной оси эти сдвоенные полоски по высоте чередуются в таком порядке: одна заселенная и одна незаселенная. Это кристаллическое строение обусловливает удлиненный столбчатый габитус и уплощенные иголочки кристаллов гетита. В табл. 1 приведены минералы, обладающие подобной структурой.

Таблица 1

Размеры элементарных ячеек минералов со структурой гетита

Минерал	Формула	Сингония	a_0	b_0		Автор
Гетит	$HFeO_2$	Ромбическая	4,64	10,00	3,03	Дэна, 1951
Диаспор	$HAlO_2$		4,40	9,39	2,84	Дэна, 1951
Гроутит	$HMnO_2$		4,56	10,70	2,85	Gruner, 1947
Монтрозеит	HVO_2		4,82	9,48	2,93	Week, Cisney, Sherwood, 1953

Структура лепидокрокита, в отличие от гетита, характеризуется плотной кубической упаковкой ионов кислорода. Ионы трехвалентного железа располагаются в несколько искаженных октаэдрах, которые связаны между собой цепями, вытянутыми параллельно оси *a* (рис. 2, *б*). Цепи через ребра октаэдров соединены в непрерывные двойные листы параллельно (010) таким образом, что каждый кислород, вставленный внутрь двойного слоя, становится углом четырех различных октаэдров. Такие двойные листы, по предположению Ф. Ж. Эвинга [12], соединены слабыми водородными связями. Относительная слабость водородных связей между слоями обусловливает хорошую спайность по (010) параллельно этим слоям. Н. В. Белов указывает, что в структуре лепидокрокита в каждом слое, как и в гетите, происходит чередование полос из заселенных и незаселенных октаэдров [1].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы гетита и лепидокрокита из Бокальского железорудного месторождения обезвоживались на специальной термической весовой установке [3], позволяющей производить фазовый анализ карбонатов и водосодержащих минералов. Такая установка дает возможность определять характер дегидратации (тип воды) исследуемого материала, а также количественное содержание воды, выделяющейся при низких и высоких температурах.

Полученные от обезвоживания гетита и лепидокрокита препараты исследовались рентгенометрическим методом порошка. Съемка дебаеграмм производилась в камерах диаметром 68 и 143 *мм*. Поправки на поглощение столбика препарата вводились по методу стандартного вещества [2]. Источником рентгеновских лучей служила ионная трубка Хаддинга с железным антикатодом, на которую подавалось напряжение порядка 30—40 *кв* при 6—8 *ма*. В этих условиях экспозиция составляла 2—3 *час*. Полученные дебаеграммы индицировались при помощи логарифмической линейки по методу В. И. Михеева [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ГЕТИТА

Кривая нагревания для исходящего образца гетита характеризуется наличием одного эндотермического эффекта при температуре 390—395°

Химический анализ, вес. %: 0,21 FeO; 0,30 MgO; 1,45 MnO; 84,06 Fe_2O_3; 0,13 Al_2O_3; 0,19 влаги; 1,94 нерастворимый остаток; 12,15 потери при прокаливании. $\Sigma = 100{,}43$.

Для выяснения процесса превращения, происходящего при дегидратации гетита, производилось обезвоживание исходного образца последовательно до потери 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10% воды. Все полученные при этом препараты исследовались рентгенометрическим методом порошка. Как показывает сравнение дебаеграмм продуктов обезвоживания, при удалении из исходного образца 1—2% воды никаких изменений в характере дебаеграмм не наблюдается. Но с удалением 6% воды начинается разложение

гетита с образованием новой фазы гематита. Линии на дебаеграмме становятся размытыми и широкими, особенно в области больших углов отблеска. По мере обезвоживания количество гематита заметно возрастает, на что указывает усиление интенсивности интерференционных линий гематита. Окончательное превращение гетита в гематит происходит с удалением из исходного образца 10% воды, т. е. это отвечает вершине эндотермического пика на дифференциальной кривой нагревания гетита.

В табл. 2 приведены относительные интенсивности и величины межплоскостных расстояний исходного образца природного гетита и продуктов его обезвоживания.

Таблица 2

Рентгенометрические данные гетита и продуктов его обезвоживания

hkl	Исходный гетит		Гетит после потери 3% воды		Гетит после потери 4% воды		Гетит после потери 6% воды	
		$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$
020	3	4,94	3	4,93	1	4,98		
110; 110β	3	(4,60	3	(4,58	2	(4,62)		—
—	1	4,2	1	4,35	—		—	—
110	10	4,16	10	4,157	10	4,183	8	4,173
120	4	3,37	4	3,372	2	3,391	1ш	3,696
001; 130β	3	(2,963	3	(2,958	2	(2,985	1ш	2,975
021β	1	(2,859)	—	—	—	—	—	—
130	9	2,690	10	2,686	10	2,694	10	2,694
021	6	2,580	6	2,548	6	2,567	10	2,511
101	2	2,482	4	2,485	4	2,483	—	—
111	10	2,446	10	2,445	10	2,437	6	2,435
121; 210	6	2,256	6	2,250	6	2,244	9	2,199
140	6	2,186	8	2,185	8	2,189	—	—
131	1	2,008	1	2,009	—	—	—	—
041	2	1,919	2	1,922	1ш	1,915	—	—
230; 221β	2	(1,892	2	(1,894	1ш	(1,890	2ш	1,848
211	3	1,802	3	1,801	2	1,795	—	—
141	2	1,772	2	1,772	1	1,769		
221	10	1,722	10	1,719	10	1,718	—	—
240	4	1,692	6	1,689	6	1,687	9ш	1,693
060	3	1,658	2ш	1,659	—	—	—	—
231	4	1,603	4ш	1,601	3ш	1,598	2	1,602
151	9	1,56	9	1,561	6	1,560	3	1,560
310; 002	8	1,510	8	1,508	3ш	1,501	1ш	1,482
241	1ш	1,473	2ш	1,469	—	—	9	1,452
061	8	1,454	8	1,451	6	1,448	1ш	1,358
070; 112	4	1,420	4	1,420	—	—	1ш	1,312
330	4	1,395	4	1,393	1ш	1,389	1ш	1,256
—	1	1,370	—	—	—	—	—	—
170	3	1,356	3ш	1,355	2ш	1,358		—
132; 321	6	1,319	4	1,317	1ш	1,311		
042	3	1,293	3	1,291	—	—	—	
122	3	1,266	3	1,265	—	—		—
080	3	1,243	3	1,243	—	—		—
180	3	1,199	2	1,199	1ш	1,195		—
081	4ш	1,147	2ш	1,146	1ш	1,142	—	—
420; 242	6	1,127	3ш	1,125	1ш	1,124	1ш	1,103
—	1	1,116	—	—	—	—	—	
—	2ш	1,094	1ш	1,091	—			—
—	2ш	1,065	—	—		—	—	
—	3ш	1,054	1ш	1,052		—		
	4ш	1,023	1	1,022				
	6ш	1,0099	—	—		—		

Примечание. ш — широкая линия.

Особый интерес представляет образец гетита, обезвоженный на 10%, т. е. уже гематит. Однако дебаеграмма такого обезвоженного гетита отличается от гематита по величине интенсивностей ряда линий. Сравнение дебаеграммы этого образца с эталонной дебаеграммой гематита (табл. 3, рис. 3) показывает наличие двух типов линий: одни — яркие, четкие, имеющие такую же интенсивность, как и соответствующие им линии гематита, другие — слабые и широкие. Величина интенсивности таких диф-

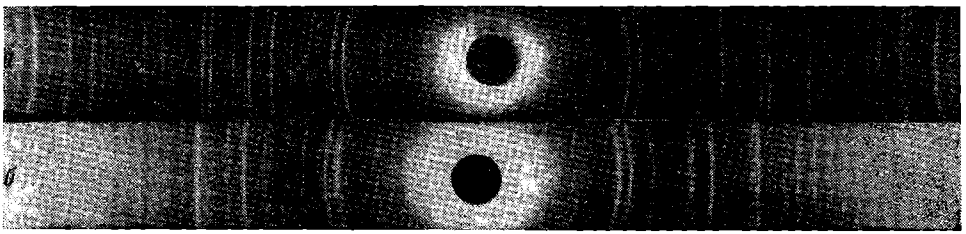


Рис. 3. Дебаеграмма:
а — эталонного гематита; *б* — обезвоженного гетита

фузных линий падает почти втрое по сравнению с соответствующими линиями эталонного гематита.

Таблица 3

Сравнение рентгенограмм гематита и обезвоженного гетита

hkil	Гематит		Гетит после потери 10% воды		*hkil*	Гематит		Гетит после потери 10% воды	
		$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$			$\frac{d_\alpha}{n}$	*j*	$\frac{d_\alpha}{n}$
$10\bar{1}2\beta$	2	(4,06)		—	$21\bar{3}4$	10	1,486	5ш	1,485
$10\bar{1}1$	1	3,88	—		$30\bar{3}0$	10	1,453	10	1,452
$10\bar{1}2$	6	3,67	3ш	3,67	$22\bar{4}0\beta$	1	(1.386)		
$10\bar{1}4\beta$	6	(2,975)	1ш	(2,968)	$21\bar{3}6$	4	1,348		—
$11\bar{2}0\beta$	4	(2,774)	—		$31\bar{4}2$	8	1,311	3ш	1,310
$10\bar{1}4$	10	2,694	5ш	2,696	$22\bar{4}0$	8	1,257	5	1,257
$11\bar{2}0$	10	2,516	10	2,511	$22\bar{4}2$	3	1,226	2ш	1,228
$11\bar{2}3\beta$	3	(2,432)	1	(2,425)	$22\bar{4}6\beta$	3	(1,214)	2ш	(1,212)
$11\bar{2}3$	8	2,205	8	2,205	$31\bar{4}2$	7	1,189	1ш	1,188
$20\bar{2}2$	1	2,076	—		$40\bar{4}3$	8	1,161	2ш	1,163
$20\bar{2}4\beta$	1	(2,027)	1ш	(2,029)	$31\bar{4}4$	8	1,139	2ш	1,140
$11\bar{2}6\beta$	4	(1,867)	—	—	$22\bar{4}6$	9	1,102	9	1,102
$20\bar{2}4$	9	1,839	5ш	1,849	$40\bar{4}0$	1	1,089	—	
$21\bar{3}2\beta$	1	(1,765)	—	—	$40\bar{4}2$	2	1,075	—	
$11\bar{2}6$	10	1,694	10	1,695	$40\bar{4}3$	10	1,054	3ш	1,055
$21\bar{3}4$	4	(1,638)	—	—	$40\bar{4}4$	4	1,037	—	—
$21\bar{3}2$	8	1,600	4	1,600					

Примечание. Индицирование произведено при $a_0 = 5{,}029$; $c_0 = 13{,}73kX$ [10]. ш — широкая линия.

Интересно отметить, что диффузный характер имеют интерференционные линии ($h0\bar{h}l$), отвечающие отражениям определенного типа. Тогда как линии, соответствующие отражениям от плоских сеток типа ($hh2\bar{h}0$) и ($hh\bar{2}hl$), имеют сравнительно четкий характер. Различия в интенсивностях интерференционных линий свидетельствуют об определенном облике кристаллов гематита, образующегося при дегидратации гетиат. Иными словами, отдельные кристаллы обезвоженного продукта, по-видимому, имеют различные размеры в разных кристаллографических направлениях. В данном случае величина кристаллитов, расположенных перпендикулярно граням призмы ($hh\bar{2}h0$), должна быть в несколько раз больше, чем вдоль этих граней. Вследствие этого линии с символами типа ($hh2\bar{h}0$) и ($hh\bar{2}hl$) получают заметно более высокую интенсивность по сравнению с линиями, отвечающими отражениям типа ($h0\bar{h}l$). При прокаливании продукта, полученного из гетита, потерявшего 10% воды, до 600° и выше происходит явление перекристаллизации с укрупнением кристаллов окиси железа. При этом все кристаллы образующегося гематита приобретают более или менее изометрический облик и на дебаеграмме наблюдаются лишь четкие интерференционные линии. В табл. 3 приведено сравнение величин относительных интенсивностей и межплоскостных расстояний продукта, полученного при дегидратации гетита, и эталонного гематита. Повышение интенсивности на дебаеграмме обезвоженного гетита наблюдается для линий с символами: $11\bar{2}0$; $11\bar{2}3$; $11\bar{2}6$; $22\bar{4}0$; $22\bar{4}6$.

В данном случае рентгенометрический метод является, единственным позволяющим решить вопрос о габитусе кристаллов продуктов обезвоживания гетита. Действительно, применяя рентгенометрический метод порошка, обычно получают список отражений, составленный в порядке величины межплоскостных расстояний. Максимальную интенсивность при этом имеют дифракционные линии, соответствующие отражениям от плоских сеток hkl данного порядка, если между ними не находится никаких других атомов. В. И. Михеевым и И. И. Шафрановским был предложен рентгенометрический способ определения морфологически важных граней кристаллов [4], на основании которого наиболее интенсивные линии дебаеграммы, выписанные в порядке убывания величины $\frac{d}{n}$, указывают на самые важные грани кристалла. При этом рекомендуется исходить из интенсивности линий. Берутся те отражения, интенсивность которых оценена тремя максимальными баллами. Предложенный способ дает возможность предсказать огранение для целого ряда веществ, кристаллы которых еще не известны. В нашем случае, судя по символам наиболее интенсивных линий, на кристаллах продуктов обезвоживания гетита, по-видимому, преобладают грани призмы и тупого ромбоэдра, принадлежащие к одному и тому же кристаллографическому поясу, расположенному параллельно оси c кристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ЛЕПИДОКРОКИТА

Образец лепидокрокита представлял собой радиально-лучистый почковидный агрегат. Для исходного препарата получена кривая нагревания, которая, в отличие от гетита, характеризуется, кроме эндотермического эффекта при 395—400°, наличием еще экзотермического эффекта в интервале 500—600°

Химический анализ исследованного образца, вес. %: 81,20 Fe_2O_3; 6,09 MnO; 0,52 CaO; 0,20 MgO; 0,2 H_2O^-; 1,52 нерастворимого остатка; 10,29 H_2O^+ $\Sigma = 100{,}02$.

Для выяснения характера термических эффектов образец лепидокрокита обезвоживался последовательно до удаления 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10% воды. Из сравнения дебаеграмм, полученных для всех обезвоженных препаратов, устанавливается, что с потерей исходным образцом 8% воды происходит резкий распад лепидокрокита с образованием новой фазы, представленной маггемитом γ-Fe_2O_3. На присутствие кубической модификации окиси железа γ-Fe_2O_3 указывает появление на дебаеграмме нескольких широких и размытых линий. В то же время интенсивность дифракционных линий лепидокрокита в процессе обезвоживания постепенно уменьшается и в конце концов они совсем исчезают.

При потере исходным образцом лепидокрокита 1—6% воды на дебаеграммах этих продуктов никаких существенных изменений не наблюдается. Однако, начиная уже с удаления 2% воды, замечается появление магнитных свойств у продуктов дегидратации лепидокрокита. Это, по-видимому, свидетельствует о частичном разложении лепидокрокита с образованием незначительного количества γ-Fe_2O_3 уже в самом начале процесса обезвоживания.

Рассмотрим более подробно особенности лепидокрокита, обезвоженного на 10%. Дебаеграмма такого образца характеризуется наличием 11 широких, сильно размытых линий, принадлежащих γ-Fe_2O_3. Последняя как неустойчивая кубическая модификация окиси железа с повышением температуры до 600° переходит в гематит α-Fe_2O_3. Это превращение начинается сразу же за полным разложением лепидокрокита, т. е. с момента, соответствующего вершине эндотермического пика. При 450°, т. е. до начала экзотермической реакции γ-Fe_2O_3 почти полностью переходит в α-Fe_2O_3. Дебаеграмма маггемита, полученного при дегидратации лепидокрокита, по заметному расширению линий свидетельствует о мелкодисперсном состоянии вещества. При этом заметного увеличения кристаллов γ-Fe_2O_3 нельзя достигнуть путем нагревания без перехода γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2O_3, который осуществляется сравнительно быстро при 400°

Дебаеграмма α-Fe_2O_3, образующаяся непосредственно из γ-Fe_2O_3, также отличается широкими размытыми линиями, что указывает на очень мелкие размеры отдельных кристаллов. Нагревание лепидокрокита до 550°, т. е. после экзотермической реакции, вызывает, по-видимому, перекристаллизацию с укрупнением кристаллов мелкодисперсной окиси железа. Действительно, на дебаеграмме этого образца наблюдаются только четкие линии. Таким образом, экзометрическая реакция, наблюдающаяся у лепидокрокита, может быть объяснена, вероятно, одновременно происходящими двумя процессами: с одной стороны, — полиморфным превращением γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2O_3, с другой, — перекристаллизацией вещества с укрупнением кристаллов.

В табл. 4 приведены величины межплоскостных расстояний лепидокрокита и продуктов его обезвоживания.

Особый интерес представляет образующаяся при дегидратации лепидокрокита кубическая модификация окиси железа γ-Fe_2O_3. Маггемит γ-Fe_2O_3 известен в природе, где он в большинстве случаев образуется при окислении магнетита. Сохранение типа кристаллической решетки при переходе $Fe''Fe_2'''O_4 \rightarrow \gamma$-$Fe_2O_3$ указывает на очень близкое сходство структур магнетита и маггемита. Структура γ-Fe_2O_3, по Е. Вервею [16] и О. Хеггу [13], представляет собой дефектную структуру шпинели. Элементарная ячейка содержит 32 иона кислорода и $21\frac{1}{3}$ катионов трехва-

лентного железа, а $2^2/_3$ свободных позиций размещены статистически по всей решетке.

Таблица 4

Рентгенометрические данные лепидокрокита и продуктов его обезвоживания

hkl	Исходный лепидокрокит		Лепидокрокит после потери 6% воды		hkl	Исходный лепидокрокит		Лепидокрокит после потери 6% воды	
		$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_{\alpha'}}{n}$			$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$
020β	5	(6,86)	4	(6,75)	—	3	1,491	2	1,489
020	10	6,24	10	6,25	241; 180	3	1,452	2	1,449
—	4	4,17	2	4,204	171	6	1,435	5	1,434
120β	4	(3,638)	4	(3,638)	260	3	1,418	1	1,415
—	1	3,418	1	3,398	090; 081	6	1,390	7	1,389
120	10	3,295	10	3,292	251	6	1,369	7	1,369
011	1	2,985	2	2,983	270,	—	—	—	—
031β	6	(2,717)	5	(2,727)	1.10.0β	1ш	(1,316)	—	—
031	10	2,473	10	2,475	—	1ш	1,297	1	1,296
111	5	2,361	4	2,360	320	4	1,263	3	1,263
060β; 131β	1	(2,299)	1	(2,294)	152; 062	1	1,234	—	—
—	2	2,184	1	2,190	280	4	1,216	4	1,215
051β; 200β	4	(2,132)	4	(2,135)	191	4	1,202	4	1,201
060; 131	4	2,085	5	2,084	1.10.0	—	—	—	—
—	1	2,042	1	—	340; 301	4	1,190	3	1,191
051; 200	10	1,937	10	1,936	311	4	1,181	2	1,181
220	4	1,848	4	1,849		1	1,145	—	—
151	9	1,734	8	1,735	—	1	1,126	—	—
250β	3	(1,688)	3ш	1,692	1.11.0	4	1,095	3ш	1,095
—	1	1,622	—	—	351	4	1,074	3ш	1,083
—	1	1,599	—	—	—	1	1,066	—	—
080	7	1,564	4	1,564	291	3	1,052	1ш	1,052
250	7	1,531	8	1,531	0.12.0	3	1,041	2ш	1,041
231	9	1,525	8	1,521					

Примечание. Индицирование лепидокрокита произведено при параметрах: $a_0 = 3{,}87$; $b_0 = 12{,}54$; $c_0 = 3{,}06$ [10]. $a = 3{,}86$; $b = 12{,}515$; $c = 3{,}06$ kX вычислены на основании индицирования.

Итак, маггемит образуется как при окислении магнетита, так и при дегидратации лепидокрокита. Но дебаеграммы того и другого маггемита различны. Маггемит, образующийся при окислении магнетита, дает на дебаеграмме дифракционную картину, аналогичную магнетиту. Разница заключается в том, что маггемит имеет меньшую величину ребра элементарной ячейки $a=8{,}300$ kX, в связи с чем дифракционные линии на его дебаеграмме расположены под несколько бо́льшими углами отблеска, чем у магнетита. Кроме того, у γ-Fe_2O_3 на дебаеграмме возникают рефлексы, которые не могут быть встречены у настоящей шпинели или магнетита по законам погасания, отвечающим их пространственной группе. В самом деле, на дебаеграмме маггемита появляются отражения от плоских сеток, символы которых имеют смешанные индексы: 210; 211; 421; 521.

В табл. 5 приведены величины межплоскостных расстояний для магнетита, маггемита, полученного при окислении $Fe''F_2'''O_4$, и маггемита, полученного при дегидратации лепидокрокита.

Таблица 5

Рентгенометрические данные магнетита и маггемита

hkl	Магнетит		Маггемит из магнетита		Маггемит из лепидокрокита		hkl	Магнетит		Маггемит из магнетита		Маггемит из лепидокрокита	
		$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$		j	$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$
110	—	—	2	5,86			440β	4	(1,635)	2	(1,627)	—	—
111	3	4,97	2	4,81	—	—	511	9	1,614	9	1,604	4ш	1,606
210	—	—	3	3,708	1ш	3,69	520		—	1	1,550	—	—
211	—	—	3	3,395		—	521	—	—	2	1,523	—	—
220β	3	(3,278)	3	(3,237)	—	—	440	10	1,484	10	1,475	10ш	1,474
220	8	2,963	8	2,940	4ш	2,95	620	—	—	1	(1,456)	—	—
311β	6	(2,787)	6	(2,768)	3ш	(2,77)	620	4	1,328	4	1,319	—	—
311	10	2,529	10	2,513	10ш	2,508	533	6	1,280	6	1,272		—
222	3	2,422	1	2,409	—	—	622	3	1,266	2	1,258		
400β	3	(2,314)	3	(2,303)	1ш	(2,307)	444	4	1,213	4	1,204	—	—
400	8	2,097	8	2,083	8	2,085	800β	1	(1,156)	1	(1,147)	—	—
422	1	(1,886)	2	(1,879)	—	—	642	6	1,121	6	1,113		
421	—	—	2	1,818		—	731, 553	9	1,093	9	1,084	—	—
511β	4	(1,780)	3	(1,772)	—	—	751β						
422	7	1,714	6	1,703	4ш	1,697	555β	1	(1,068)	2	(1,059)		—
430	—	—	1	1,669	—	—	800	8	1,048	6	1,041	—	—

Маггемит является конечным продуктом окисления магнетита без изменения структуры шпинели. Однако в природе чаще приходится иметь дело с продуктами, представленными частично окисленным магнетитом. Установить, на какой стадии находится окисление данного образца магнетита, возможно с помощью рентгенометрического метода. Частично окисленный магнетит характеризуется несколько заниженными величинами межплоскостных расстояний. Это уменьшение вызвано тем, что при окислении магнетита происходит замена катионов двухвалентного железа с ионным радиусом 0,79 Å на катионы трехвалентного железа с ионным радиусом 0,67 Å [9].

Для определения химического состава промежуточных продуктов окисления магнетита может быть использована формула:

$$a = 8{,}664 - 0{,}091\,(n + x),$$

где $n=3$; а x — число катионов Fe'', замещенное на Fe'''

При этом достаточно, рассчитав дебаеграмму исследуемого образца, определить величину ребра элементарной ячейки. Затем, пользуясь формулой, можно определить x и вывести кристаллохимическую формулу для магнетита, находящегося на той или иной стадии окисления.

ВЫВОДЫ

1. Опыты по обезвоживанию гетита и лепидокрокита наглядно показывают процесс превращения этих минералов при нагревании в гематит и маггемит.

2. В результате рентгенометрического исследования продуктов обезвоживания гетита и лепидокрокита удалось выявить влияние на характер их дифракционной картины величины отдельных кристаллитов изучаемого образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
2. Болдырев А. К., Михеев В. И., Ковалев Г. А., Дубинина В. Н. Рентгенометрический определитель минералов. Ч. I, Зап. ЛГИ, 1938, т. XI, вып. 2.
3. Иванова В. П., Биндуль Ф. Я. Термическая весовая установка и ее применение для скоростного фазового анализа. Информац. сб. ВСЕГЕИ, 1955, вып. 1.
4. Михеев В. И., Шафрановский И. И. Рентгенометрический способ определения морфологически важных граней кристаллов. Зап. Всес. минералог. об-ва, 1949, ч. 78, вып. 3.
5. Михеев В. И. Рентгенометрическое исследование естественных три- и диарсенидов. Сб. «Кристаллография». Углетехиздат, 1952.
6. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолиздат, 1957.
7. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сб. IV. Кристаллические структуры. Изд-во иностр. лит-ры, 1951, стр. 19.
8. Роде Е. Я., Бруновский Б. К. Рентгенометрическое изучение природных гидратов и окислов железа. Сб. Железорудные месторождения Алапаевского типа. Изд-во АН СССР, 1936.
9. Сальдау Э. П. Изменение размеров ячейки при окислении иоцита в магнетит и маггемит. Зап. Всес. минералог об-ва, 1957, ч. 86, вып. 3.
10. Дэна Д. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии, Т. полутом 2. Изд-во иностр. лит-ры, 1951.
11. Gruner J. W. Am. Min., 1947, v. 32.
12. Ewing F. J. J. Chem. Phys., 1935, N 3.
13. Hägg O. Phys. Chem. 1935, B. 29.
14. Kelly W. C. Am. Min., 1956, v. 41.
15. Kulp J. L., Trites A. F. Am. Min., 1951, v. 36.
16. Verwey E. J. W. Z. Kristallogr. 1935, N 91.