

лебаний возможно, если изменение намагниченности связано с ее вращением.

Литература

1. Туров Е.А., Шапоров В.Г. // УФН. 1983. **140**. С. 429.
2. Diehl R., Jantz W., Nolang B.I., Wetling W. // Current Topics Mater. Sci. 1984. **11**. P. 241.
3. Ожогин В.И., Преображенский В.Г. // УФН. 1988. **155**. С. 593.
4. Bar'yakhtar V.G., Chetkin M.V., Ivanov B.A., Gadetskii S.N. Dynamics of Topological Magnetic Solitons. Springer Tracts in Modern Physics. **129**. 1994.
5. Колотов О.С., Погужев В.А., Смирнов Г.В., Швыдько Ю.В. // Тез. докл. XVI Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Ч. II. Тула, 1983. С. 203.
6. Смирнов Г.В., Швыдько Ю.В., Колотов О.С. и др. // ЖЭТФ. 1984. **86**. С. 1495.
7. Колотов О.С., Погужев В.А., Смирнов Г.В., Швыдько Ю.В. // ФТТ. 1987. **29**. С. 254.
8. Колотов О.С., Ким Ён Хен, Красножон А.П., Погужев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1993. **58**. С. 52.
9. Колотов О.С., Ким Ён Хен, Красножон А.П., Погужев В.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. № 5. С. 91 (Moscow University Phys. Bull. 1994. No. 5. P. 83).
10. Колотов О.С., Ким Ён Хен, Красножон А.П., Погужев В.А. // ФТТ. 1994. **36**. С. 231.
11. Колотов О.С., Красножон А.П., Погужев В.А. // ФТТ. 1996. **38**. С. 1017.
12. Scott G.B. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1974. **7**. P. 1218.
13. Колотов О.С., Погужев В.А., Телеснин Р.В. Методы и аппаратура для исследования импульсных свойств тонких магнитных пленок. М., 1970.
14. Колотов О.С., Погужев В.А., Телеснин Р.В. // Приб. и техн. эксперимента. 1986. № 1. С. 182.
15. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М., 1987.

Поступила в редакцию
04.07.97

УДК 539.126:550.89

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАККИНАВИТА И ТОЧИЛИНИТА

В. С. Русаков, Н. И. Чистякова, С. В. Козеренко^{*)}, В. В. Фадеев^{*)}

(кафедра общей физики)

Проведены мёссбауровские исследования маккинавитов и точилинитов, синтезированных в лабораторных условиях. Установлены и объяснены различия в значениях сдвига и квадрупольного смещения компонент спектра ядер ^{57}Fe в маккинавите и сульфидном слое точилинита. Показано, что в структуре точилинита число сопрягаемых слоев FeS и $(\text{Fe,Mg})(\text{OH})_2$ одинаково и ионы Mg^{2+} находятся в точилините только в бруситовом слое, причем в основном в одной из двух обнаруженных неэквивалентных позиций.

Интерес исследователей к маккинавиту и точилиниту связан с широким распространением этих минералов как на земле (морские осадки, рудные месторождения), так и в космосе (углистые хондриты, космическая пыль) [1–5]. Маккинавит является тетрагональным моносульфидом железа FeS [1, 4]. Точилинит представляет собой гидроксид–сульфид, в структуре которого слои, состоящие из тетраэдрических сеток маккинавитового состава FeS , переслаиваются с бруситоподобными октаэдрическими слоями состава $(\text{Fe,Mg})(\text{OH})_2$ [3, 5, 6].

Методы мёссбауровской спектроскопии использовались лишь в нескольких работах [7–9] для изучения синтетического маккинавита. Нейтронографические и мёссбауровские исследования, проведенные в широкой области температур (1,7 ÷ 300 К) [7], показали, что магнитное упорядочение отсутствует. Мёссбауровский спектр маккинавита представлял собой

синглет, сдвиг δ которого^{**)} при комнатной температуре был равен $0,44 \pm 0,03$ мм/с. В то же время в работе [8] была обнаружена магнитная сверхтонкая структура спектра ядер ^{57}Fe в маккинавите при комнатной температуре. Полученный спектр представлял собой суперпозицию трех зеемановских секстетов и квадрупольного дублета, наличие которого связывалось авторами с появлением другой фазы сульфида. В работе [9] проведены мёссбауровские исследования маккинавита во внешнем магнитном поле при $T = 4,2$ К. Авторами показано, что эффективное магнитное поле на ядрах ^{57}Fe отсутствует, а ионы двухвалентного железа находятся в низкоспиновом состоянии. Полученное значение сдвига $\delta = 0,2$ мм/с, однако, не согласуется с результатами работы [7], в которой при $T = 4,2$ К сдвиг $\delta \approx 0,6$ мм/с.

^{*)} Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.

^{**)} Здесь и далее значения сдвигов даны относительно металлического железа.

Поскольку лишь совсем недавно осуществлен синтез точилинита в лабораторных условиях [10], методами мёссбауэровской спектроскопии исследовались только природные магнезиальные точилиниты. В работе [11] были получены спектры как в виде синглетов, так и в виде узких квадрупольных дублетов с расщеплением $\Delta \approx 0,15 \div 0,20$ мм/с, которые были отнесены к ионам железа в маккинавитовом слое точилинита. При $T = 4,2$ К сдвиг мёссбауэровской линии δ составил 0,55 мм/с, что существенно больше значения δ , полученного в [9] для маккинавита при той же температуре, но близко к значениям δ из работы [7]. Как видим, результаты исследований синтетического маккинавита и природного точилинита противоречивы, а мёссбауэровские исследования синтетического точилинита вообще отсутствуют.

Цель настоящей работы состояла в изучении методами мёссбауэровской спектроскопии сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в синтетических минералах: маккинавите и точилините для выявления особенностей их микроструктур.

Методика эксперимента

Синтез маккинавита осуществлялся в щелочной среде (рН 13,0) при температурах $160 \div 200^\circ\text{C}$. Точилинит также синтезировался в щелочных растворах (рН $12,0 \div 13,0$), но при температурах $80 \div 140^\circ\text{C}$ и с фиксированной величиной концентрации сульфидной серы [10]. При этом менялось относительное содержание атомов Mg в исходной шихте: процентное отношение числа атомов Mg к общему числу катионов n_{Mg} варьировалось от 0 до 25%. Фазовый состав синтезированных минералов контролировался с помощью рентгенофазового анализа, который выполнялся на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием монохроматизированного (графит) Co-K_α -излучения.

Мёссбауэровские исследования проводились при комнатной температуре в геометрии поглощения на ядерном гамма-резонансном спектрометре, работающем в режиме постоянного ускорения. Использовался источник ^{57}Co в матрице Rh. Поликристаллические образцы готовились путем растирания синтезированного вещества под слоем спирта с последующим запрессовыванием его в парафиновую таблетку. Обработка и анализ экспериментальных спектров осуществлялись с помощью программного комплекса MSTools [12].

Результаты и обсуждение

Мёссбауэровские спектры исследованных нами синтетических маккинавитов представляли собой, как и в работах [7, 9], одну узкую резонансную линию (рис. 1). Однако расшифровка спектров в различных модельных представлениях показала, что они являются не синглетами, а квадрупольными дублетами с малой величиной расщепления. В ряде слу-

чаев в спектрах маккинавита помимо дублета наблюдались и зеемановские секстеты, обусловленные присутствием в образце примеси магнетита. Известно, что в элементарной ячейке маккинавита, содержащей две формульные единицы (пр. гр. $P4/nmn$; $a_m = b_m = 3,679 \text{ \AA}$, $c_m = 5,047 \text{ \AA}$ [1]), атомы железа находятся в одной кристаллографической позиции — в тетраэдрическом окружении атомов серы, что и определяет наличие в экспериментальном спектре одного парциального квадрупольного дублета.

Сдвиг мёссбауэровской линии δ для различных образцов маккинавита варьировался в пределах от 0,37 до 0,39 мм/с, что ближе всего к значениям δ , полученным в работе [7], а квадрупольное смещение компонент спектра ϵ ($2\epsilon \equiv \Delta$) — от 0,05 до 0,07 мм/с. Эти вариации параметров обусловлены, по-видимому, различной степенью нестехиометричности полученных образцов. Величины δ и ϵ находятся в характерных областях значений сверхтонких параметров мёссбауэровского спектра, соответствующего ионам Fe^{3+} в высокоспиновом или ионам Fe^{2+} в низкоспиновом состоянии [13]. Поскольку нейтронографические исследования, проведенные в работе [7], установили отсутствие магнитного момента у ионов железа в маккинавите, то можно утверждать, что ионы железа находятся в двухвалентном низкоспиновом состоянии, что согласуется с результатами, полученными в работе [9].

Характерный мёссбауэровский спектр синтетического точилинита ($n_{\text{Mg}} = 0$) без парциальных спектров магнетита (в некоторых образцах магнетит присутствовал в качестве сопутствующей фазы) приведен на рис. 1. Поскольку точилинит является минералом, в котором переслаиваются маккинавитовые и бруситоподобные слои, естественно ожидать суперпозиции парциальных спектров, соответствующих обоим его слоям. Спектр точилинита (рис. 1) представляет собой суперпозицию трех парциальных квадрупольных дублетов, сверхтонкие параметры одного из которых (δ_1 и ϵ_1) близки к значениям сдвига δ и квадрупольного смещения ϵ спектра маккинавита и соответствуют ионам Fe^{2+} в низкоспиновом состоянии. Присутствие этого дублета связано с наличием в точилините сульфидного слоя. Появление еще двух квадрупольных дублетов обусловлено, очевидно, присутствием в структуре точилинита ионов железа в бруситовом слое, причем сверхтонкие параметры этих парциальных спектров (δ_2 , ϵ_2 и δ_3 , ϵ_3) соответствуют ионам Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии [13]. Сверхтонкие параметры дублета, ответственного за сульфидный слой, варьировались для различных образцов точилинита в пределах $0,43 \div 0,46$ мм/с для сдвига δ_1 и $0,08 \div 0,11$ мм/с — для квадрупольного смещения ϵ_1 . Эти данные согласуются с результатами исследования природных магнезиальных точилинитов [11].

Значения сверхтонких параметров парциальных спектров, соответствующих бруситовому слою ис-

следованных точилинитов, изменялись в пределах $\delta_2 = 1,13 \div 1,18$ мм/с, $\varepsilon_2 = 1,15 \div 1,29$ мм/с и $\delta_3 = 0,88 \div 0,97$ мм/с, $\varepsilon_3 = 0,87 \div 0,95$ мм/с. Бруситоподобные слои в синтезированных нами точилинитах имеют состав $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{OH})_2$. В структуре брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$; $z = 1$ [14, 15]) двухвалентный катион Fe^{2+} находится в одной кристаллографической позиции — в октаэдрическом окружении ионов кислорода, поэтому разумно предположить, что для ядер ^{57}Fe в этом случае будет наблюдаться один парциальный спектр. Так, в работе [15], в которой проводились мёссбауэровские исследования гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, при комнатной температуре наблюдали один квадрупольный дублет с $\delta = 1,05 \pm 0,02$ мм/с и $\varepsilon = 1,49 \pm 0,01$ мм/с. Заметим, что среднее значение сдвигов δ_2 и δ_3 в спектрах исследованных точилинитов близко к величине δ , полученной в работе [15]. При сопряжении бруситового слоя с маккинавитовым, по-видимому, происходит разделение ионов Fe^{2+} по существенно различным позициям, что приводит к появлению в спектре двух отчетливо наблюдаемых парциальных квадрупольных дублетов (см. рис. 1), соответствующих ионам железа в бруситовом слое. Возникновение неэквивалентных позиций для атомов Fe в бруситовом слое подтверждается обнаруженным в [6] предпочтительным распределением атомов Fe и Mg по разным позициям бруситового слоя магнезиального точилинита. Что касается маккинавитового слоя, то в нем также возникают неэквивалентные позиции ионов железа из-за сопряжения слоев. Однако это приводит лишь к заметному ($\geq 0,1$ мм/с) уширению линий в парциальном спектре.

Сравнение сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров маккинавитов и соответствующих парциальных спектров точилинитов показывает, что для ионов железа в сульфидном слое точилинита значения сдвигов и квадрупольных смещений больше, чем в маккинавите на $0,06 \div 0,07$ мм/с и $0,02 \div 0,06$ мм/с соответственно. По-видимому, это связано с тем, что структура точилинита образуется при сопряжении слоев путем сжатия бруситового слоя и растяжения маккинавитового [6]. В соответствии с [6] структура точилинита описывается общей кристаллической решеткой для сульфидной и бруситовой ее частей (пр. гр. $C1$; $a_t = 5,37$ Å, $b_t = 15,60$ Å, $c_t = 10,72$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95^\circ$). При этом бруситовый и маккинавитовый слои ориентируются так, что параметры элементарной ячейки точилинита оказываются связанными с параметрами элементарных ячеек бруситоподобного слоя и маккинавита следующим образом: $a_t \cong \sqrt{3} a_{br} \cong \sqrt{2} a_m$ и $b_t \cong 5 a_{br} \cong 3\sqrt{2} a_m$. Воспользуемся приведенными соотношениями и значениями параметров элементарных ячеек маккинавита [1] и гидроксида железа ($a_{br} = b_{br} = 3,258$ Å, $c_{br} = 4,605$ Å [15]) для оценки относительного изменения объема элементарной ячейки маккинавита $\Delta V_m/V_m$ при сопряжении сульфидного и бруситово-

го слоев. Расчеты показывают, что $\Delta V_m/V_m \approx 0,064$ при неизменности параметра c_m . Поскольку конфигурации внешних электронных оболочек ионов S^{2-}

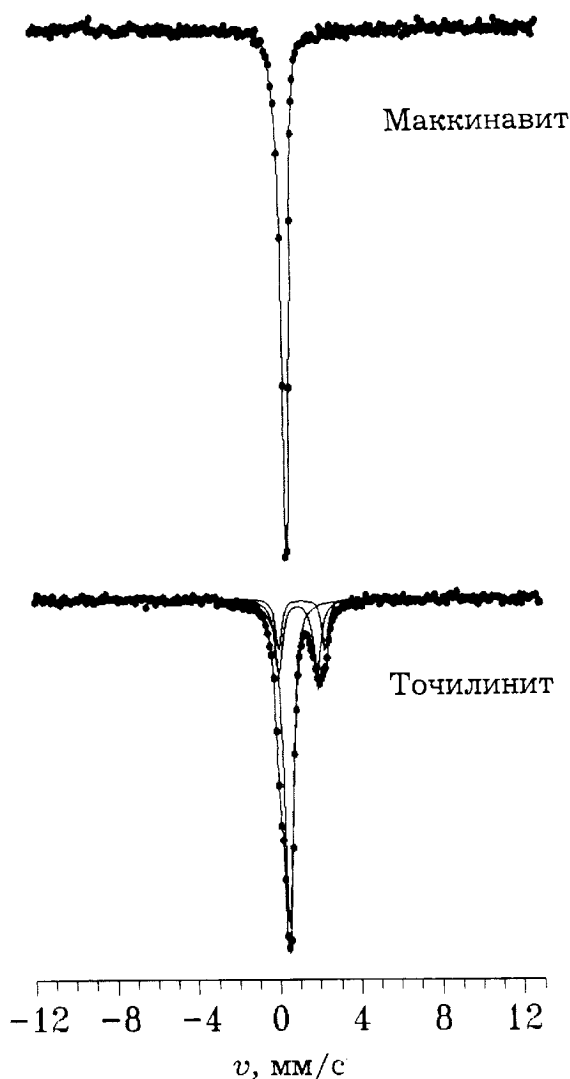


Рис. 1. Характерные мёссбауэровские спектры синтетических маккинавита и точилинита

и O^{2-} одинаковы, для оценки соответствующего изменения сдвига мёссбауэровской линии $\Delta\delta$ спектра ядер ^{57}Fe в сульфидном слое точилинита по сравнению с маккинавитом воспользуемся результатами расчета зависимости изомерного сдвига от расстояния между ионами железа и кислорода в тетраэдрической координации [16]. В результате получим $\Delta\delta \cong 0,053$ мм/с, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, приходим к выводу, что увеличение сдвига мёссбауэровской линии δ для ионов Fe^{2+} в сульфидном слое точилинита по сравнению с маккинавитом вызвано в основном растяжением основания элементарной ячейки маккинавита при ее сопряжении с ячейкой брусита. Что касается квадрупольного смещения ε , то его увеличение, по-видимому, обусловлено существенным искажением ближайшего тетраэдрического окружения атомов Fe при создании структуры то-

чилинита. Возможна дополнительная причина изменений сверхтонких параметров спектра ядер ^{57}Fe в сульфидном слое точилинита по сравнению с маккинавитом — дефицит атомов железа в сульфидном слое [3, 6]. Этот дефицит приводит к некоторому изменению среднего расстояния Fe–S и искажению тетраэдрического окружения атомов железа, что способствует наблюдаемым изменениям сдвига δ и квадрупольного смещения ϵ .

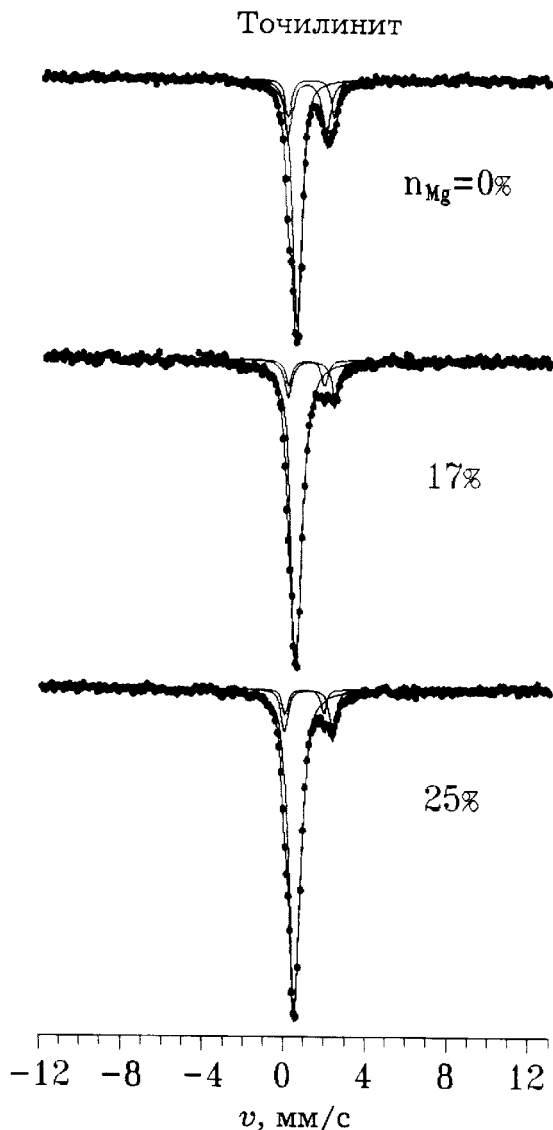


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры точилинитов, синтезированных при различном относительном содержании атомов Mg в исходной шихте

На рис. 2 представлены мёссбауэровские спектры точилинитов, синтезированных при различном относительном содержании n_{Mg} атомов Mg в исходной шихте. С ростом n_{Mg} суммарная относительная интенсивность парциальных спектров $I_{\Sigma_{2,3}}$, соответствующих ионам Fe^{2+} в бруситовом слое, уменьшается. Эта тенденция хорошо видна на рис. 3, где представлены зависимости относительной интенсивности каждого из квадрупольных дублетов I_2 и I_3 , а также

их относительная суммарная интенсивность $I_{\Sigma_{2,3}}$ от величины n_{Mg} . Видно, что с ростом содержания атомов Mg величина суммарной интенсивности уменьшается в основном за счет изменения интенсивности I_3 одного из дублетов.

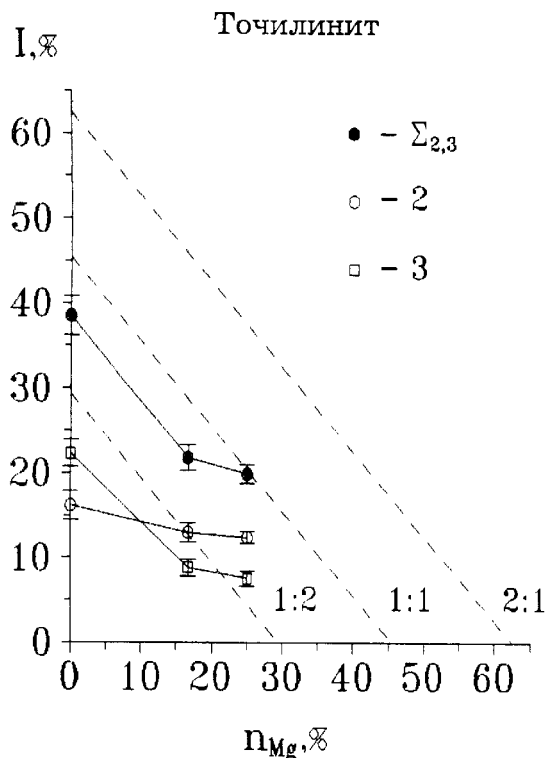


Рис. 3. Зависимости относительной интенсивности двух парциальных спектров, соответствующих ионам Fe^{2+} , в бруситовом слое и их суммарной относительной интенсивности от величины n_{Mg} . Штриховые линии — результат расчета отношения числа ионов железа в бруситовом слое к общему числу катионов в точилините при разных соотношениях $n_{br} : n_m$ между количествами сопрягаемых бруситовых и маккинавитовых слоев

Если предположить, что ионы Mg^{2+} присутствуют в точилините только в бруситовом слое, и задаться соотношением $n_{br} : n_m$ между количествами сопрягаемых бруситовых n_{br} и маккинавитовых n_m слоев, то можно рассчитать отношение числа ионов железа в бруситовом слое к общему числу катионов в структуре точилинита в зависимости от относительного содержания n_{Mg} атомов Mg (штриховые линии на рис. 3). Видно, что зависимости экспериментальных значений суммарной относительной интенсивности $I_{\Sigma_{2,3}}$ и относительной интенсивности I_3 имеют практически тот же наклон, что и расчетные зависимости. Это означает, что атомы Mg находятся только в бруситовом слое точилинита, причем предпочтение отдается одной из двух позиций — позиции с меньшими значениями сверхтонких параметров (δ_3 и ϵ_3) парциального спектра ядер ^{57}Fe . Для атомов Fe в бруситовом слое, наоборот, оказывается предпочтительней кристаллографическая позиция, сверхтонкие па-

раметры мёссбауэровского спектра которой больше и наиболее близки к значениям δ и ε спектра ядер ^{57}Fe в гидроксиде железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [15]. Заметим, что в случае $n_{\text{Mg}} = 0$, когда атомы Fe занимают все возможные позиции в бруситовом слое точилинита, отношение $I_3/(I_2 + I_3)$ равно $0,58 \pm 0,05$, что соответствует результатам работы [6], в которой было установлено, что доля позиций в бруситовом слое магнезиального точилинита, которые предпочитают занимать атомы Mg, составляет 0,60.

Из рис. 3 видно также, что экспериментальные значения $I_{\Sigma_{2,3}}$ ближе всего к расчетным значениям отношения числа ионов железа в бруситовом слое для случая $n_{br} : n_m = 1 : 1$. Следовательно, в структуре исследованных точилинитов сопрягается одинаковое число слоев маккинавита и брусита. Это согласуется с данными по электронной дифракции точилинита, синтезированного при аналогичных условиях в работе [10]. Некоторое отличие экспериментальных значений от расчетных можно объяснить большей вероятностью эффекта Мёссбауэра f для ядер ^{57}Fe в маккинавите по сравнению с бруситом. Действительно, наличие сильной ковалентной связи в маккинавите [7] в отличие от гидроксида железа соответствуют, по-видимому, более «жесткие» связи между атомами Fe и S, чем между Fe и O, а следовательно, и большая вероятность f (см., напр., [16]).

Заключение

1. Впервые проведенные мёссбауэровские исследования синтетического точилинита позволили установить, что спектр ядер ^{57}Fe представляет собой суперпозицию трех квадрупольных дублетов, один из которых соответствует позициям иона Fe^{2+} (низкоспиновое состояние) в сульфидном слое, а два других — неэквивалентным позициям иона Fe^{2+} (высокоспиновое состояние) в бруситовом слое.

2. Показано, что увеличение сдвига мёссбауэровской линии для парциального спектра, соответствующего сульфидному слою точилинита, по сравнению со сдвигом для маккинавита обусловлено растяжением элементарной ячейки маккинавита при ее сопряжении с ячейкой брусита.

3. Установлено, что атомы Mg находятся в структуре точилинита только в бруситовом слое, причем

в основном в одной из двух обнаруженных неэквивалентных позиций.

4. Подтверждено, что в структуре синтетического точилинита сопрягается одинаковое число слоев маккинавита и брусита.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-05-64573).

Литература

1. Berner R.A. // Science. 1962. **137**. P. 669.
2. Розанов А.Г., Сидоренко Г.А., Зайцева Г.М. // Литология и полезные ископаемые. 1979. № 2. С. 144.
3. Organova N.I., Drits V.A., Dmitrik A.L. // American Mineralogist. 1974. **59**. P. 190.
4. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М., 1981.
5. Mackinnon I.D.R., Zolensky M.E. // Nature. 1984. **309**. P. 240.
6. Органова Н.И. Кристаллохимия несоизмерных и модулированных смешанослойных минералов. М., 1989.
7. Bertaut E.F., Burlet P., Chappert J. // Solid State Commun. 1965. **3**. P. 335.
8. Morice J.A., Rees L.V.C., Rickard D.T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. **31**. P. 3797.
9. Vaughan D.J., Ridout M.S. // Ibid. 1971. **33**. P. 741.
10. Kozarenko S.V., Organova N.I., Fadeev V.V. et al. // Twenty-seventh Lunar and Planetary Sci. Conf. Houston, March 18–22, 1996. Abstracts. Part 2. P. 695.
11. Burns R.G., Fisher D.S. // Hyperfine Interactions. 1994. **91**. P. 571.
12. Rusakov V.S., Chistyakova N.I. // Lat.-Amer. Conf. Application Mössbauer Effect (LACAME'92). Buenos Aires, 1992. No. 7-3; Third European Meeting «Spectroscopic Methods in Mineralogy». Kiev, 1996. P. 34.
13. Суздаев И.П. Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений. М., 1988.
14. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М., 1967.
15. Miyamoto H. // Mater. Res. Bull. 1976. **11**. P. 329.
16. Николаев В.И., Русаков В.С. Мёссбауэровские исследования ферритов. М., 1985.

Поступила в редакцию
14.07.97