

УДК 539.126:550.89

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗО-МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ТОЧИЛИНИТОВ

Н. И. Чистякова, В. С. Русаков, Т. В. Губайдулина, С. В. Козеренко,

Н. Н. Колпакова*)

(кафедра общей физики)

E-mail: natali@moss.phys.msu.ru

С помощью методов мёссбауэровской спектроскопии исследованы состав и структура продуктов синтеза железо-магнезиальных точилинитов. Получены зависимости относительного содержания фаз в образцах от относительного содержания атомов Mg в исходной шихте. Установлено, что Mg стабилизирует структуру точилинита. Показано, что при вхождении атомов Mg в бруситоподобный слой точилинита происходит перераспределение атомов Fe между двумя неэквивалентными позициями.

Интерес к сульфидным минералам связан с их широким распространением в природе, при этом реакции образования сульфидов рассматриваются как важный фактор в глобальных циклах углерода, серы и железа в земной коре [1]. Среди сульфидных минералов большой интерес вызывает точилинит, который, по мнению некоторых исследователей, является аналогом протопланетного вещества планет Солнечной системы. Точилинит — смешанослойный гидроксид-сульфид (химическая формула $2\text{FeS} \cdot 1.67(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2$).

В структуре точилинита (пространственная группа C1) маккинавитоподобные слои сульфида железа (Fe_{1-x}S) чередуются вдоль оси c с бруситоподобными слоями $((\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2)$. В структуре маккинавита ионы Fe^{2+} находятся в низкоспиновом состоянии в тетраэдрическом окружении атомов серы [2–6]. В структуре брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ двухвалентные катионы находятся в октаэдрическом окружении OH-групп, при этом атомы Fe — в высокоспиновом состоянии [3, 5, 6].

Исследованные в работе образцы были получены в результате синтеза точилинита, который осуществлялся в щелочной среде (pH 11) в процессе взаимодействия гидроксида Fe(II) с сероводородом H_2S при температуре 160°C . Относительное содержание железа в исходной шихте оставалось постоянным, менялось относительное содержание атомов Mg.

Как было показано нами в работе [5], мёссбауэровский спектр точилинита при комнатной температуре представляет собой суперпозицию трех квадрупольных дублетов, один из которых соответствует атомам Fe в сульфидном слое и два другие — неэквивалентным позициям атомов Fe в бруситоподобном слое. На рис. 1 представлены характерные мёссбауэровские спектры исследованных нами образцов, полученных при различном относительном содержании атомов Mg в исходной шихте (n_{Mg}). Расшифровка и анализ спектров показали, что кроме точилинита в образцах присутствуют также магнетит Fe_3O_4

(два зеэмановских секстетов) и троилит FeS (один зеэмановский секстет).

На рис. 2, а представлены зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров обнаруженных фаз (магнетита I_{mgn} , точилинита I_{tch} , троилита I_{tr}) от содержания атомов Mg в исходной шихте. В предположении равенства вероятностей эффекта Мёссбауэра для ядер ^{57}Fe в различных позициях обнаруженных нами фаз относительная интенсивность парциальных спектров равна относительному содержанию атомов Fe в этих позициях. Как видно на рис. 2, а, в пределах серии исследованных образцов относительное содержание магнетита в атомных единицах железа остается практически постоянным. На рис. 2, б показана зависимость отношения интенсивностей парциальных спектров магнетита I_B/I_A , соответствующих октаэдрическим (B) и тетраэдрическим (A) позициям атомов Fe в его структуре, от относительного содержания магния в исходной шихте. Известно, что в случае полностью стехиометричного состава магнетита $I_B/I_A = 2$. Для всех исследованных нами образцов отношение $I_B/I_A < 2$, что соответствует дефициту атомов Fe в B-позициях. Следовательно, можно сделать вывод о вхождении катионов Mg^{2+} в структуру магнетита (кристаллохимическая формула $(\text{Fe})[\text{Fe}_{2-z}\text{Mg}_z]\text{O}_4$). Оценка степени нестехиометричности z и расчет относительного содержания магния в магнетите были проведены нами с использованием известного соотношения для интенсивностей парциальных спектров, соответствующих A- и B-позициям атомов Fe в магнетите: $\frac{I_B}{I_A} = \frac{2(1-z)}{(1+z)}$ [7]. Расчеты показали, что величина z для исследованных образцов заключена в интервале от 0.02 до 0.08.

Как видно из рис. 2, а, с ростом содержания Mg в исходной шихте интенсивность парциальных спектров точилинита (I_{tch}) увеличивается. При этом

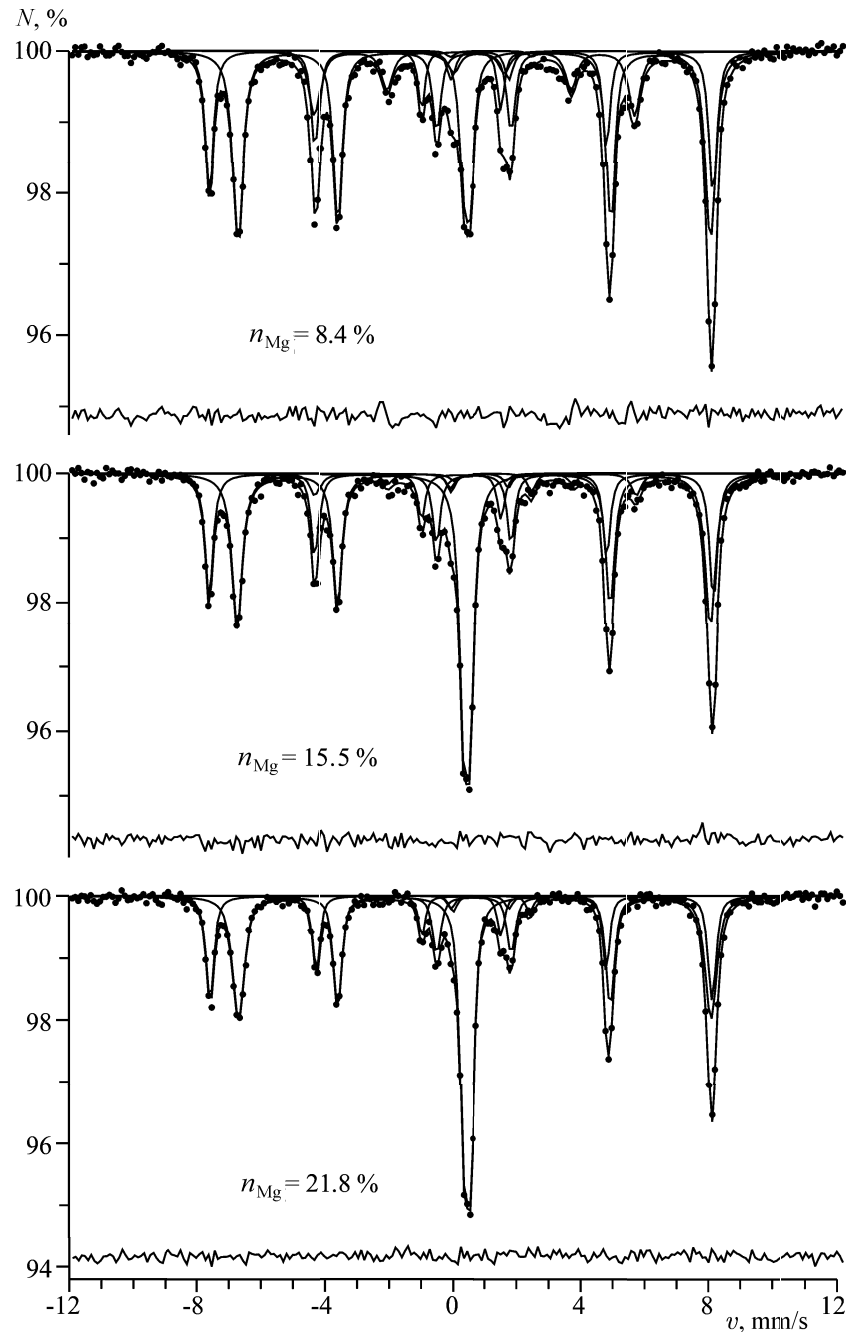


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры образцов, синтезированных при различном относительном содержании магния n_{Mg} в исходной шихте

вклад интенсивности парциальных спектров, соответствующих бруситоподобному слою (I_{br}), в суммарную интенсивность парциальных спектров тоцилинита уменьшается, а вклад интенсивности парциального спектра сульфидного слоя (I_{S}) увеличивается. Относительное содержание магния в бруситоподобном слое было рассчитано нами с учетом химической формулы тоцилинита и значений относительного содержания железа в сульфидном и гидроксидном слоях. Проведенный расчет показал, что с увеличением содержания магния в исходной шихте происходит рост содержания магния в бруситоподобном слое тоцилинита, что согласуется с результатами работ [5, 6]. По нашему мнению, рост

относительного содержания тоцилинита в образцах при увеличении содержания магния в шихте является следствием возрастающей устойчивости минерала при вхождении магния в его структуру: магний стабилизирует структуру тоцилинита.

Известно, что в процессе синтеза сульфидов железа тоцилинит формируется как фаза-предшественница, которая последовательно превращается в различные сульфиды [6]. При увеличении содержания магния в исходной шихте наблюдается коррелированное изменение относительных интенсивностей парциальных спектров, соответствующих троилиту и тоцилиниту (рис. 2, а). Поскольку магний стабилизирует структуру тоцилинита, рост содержания

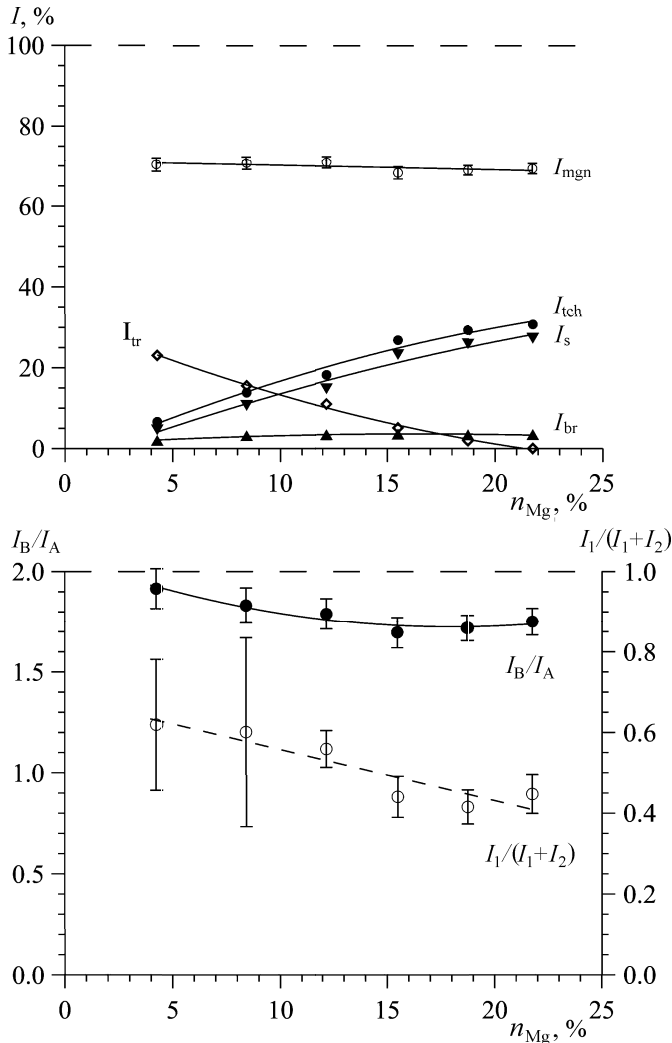


Рис. 2. Относительные интенсивности парциальных мёссбауэровских спектров исследованных образцов в зависимости от относительного содержания атомов Mg в исходной шихте

фазы точилинита в образцах происходит за счет уменьшения содержания троилита.

Анализ мёссбауэровских спектров образцов показал, что суммарная относительная интенсивность парциальных спектров ядер ^{57}Fe в бруситоподобном слое точилинита ($I_{br} = I_1 + I_2$) для всех образцов серии при вхождении в структуру минерала атомов Mg остается примерно постоянной: $3.1 \pm 0.3\%$ (рис. 2, а). При этом для двух неэквивалентных позиций атомов железа в бруситоподобной части точилинита наблюдаются уменьшение интенсивности I_1 дублета, значения сверхтонких параметров которого (сдвиг и квадрупольное смещение компонент мёссбауэровского спектра) меньше (рис. 2, б), и рост интенсивности I_2 другого дублета. Это объясняется тем, что для атомов Mg наиболее предпочтительным оказывается замещение атомов Fe в одной из этих двух неэквивалентных позиций, а именно в той, для которой значения сверхтонких параметров мёссбауэровского спектра меньше. Поскольку суммарная относительная интенсивность парциальных спектров ядер ^{57}Fe в бруситоподобном слое точилинита

практически не изменяется, можно утверждать, что происходит перераспределение атомов Fe между двумя неэквивалентными позициями внутри этого слоя.

Если предположить, что магний в процессе синтеза входит только в магнетит и бруситоподобный слой точилинита, поскольку троилит не содержит атомов Mg в своем составе, то можно оценить их относительное содержание в точилините как разность относительных содержаний атомов Mg в исходной шихте и магнетите. На рис. 3 представлена зависимость относительного числа атомов Fe в бруситоподобном слое от относительного числа атомов Mg в точилините. На этом же рисунке построены расчетные зависимости, соответствующие различным соотношениям между числом сопрягаемых сульфидных (n_s) и бруситоподобных (n_{br}) слоев в структуре точилинита. Видно, что экспериментальные точки расположены вблизи кривой, соответствующей случаю $n_s : n_{br} = 1 : 1$. Некоторое отличие экспериментальных значений от расчетных можно объяснить существованием вакансий для ионов Fe^{2+} в сульфидном слое точилинита. Согласно работе [3], недостаток железа составляет от 8 до 28% (штриховые линии на рис. 3). Следовательно, можно сделать вывод о том, что в структуре точилинита сопрягается одинаковое число разноименных слоев.

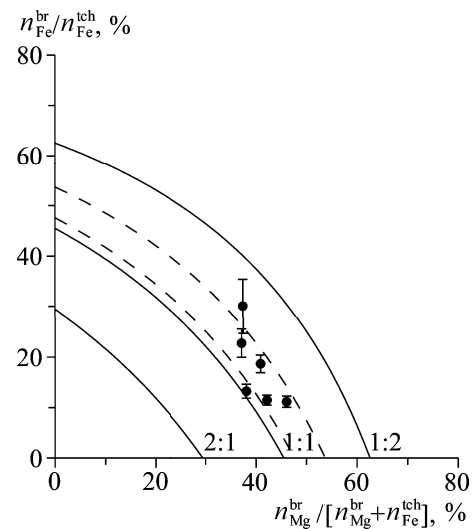


Рис. 3. Зависимость относительного числа атомов Fe в бруситоподобном слое от относительного числа атомов Mg в точилините. По оси абсцисс отложено отношение числа атомов Mg в бруситоподобном слое точилинита к общему числу двухвалентных катионов в структуре точилинита, по оси ординат — отношение числа атомов Fe в бруситоподобном слое к общему числу атомов Fe в точилините

Таким образом, нами установлено, что магний стабилизирует структуру точилинита. Показано, что при вхождении атомов Mg в структуру точилинита происходит перераспределение атомов Fe между неэквивалентными позициями в бруситоподобном слое, а также подтверждено, что в структуре точилинита сопрягается одинаковое число макиннавитоподобных и бруситоподобных слоев.

Литература

1. *Berner R.A.* Science. 1962. **137**. P. 1669.
2. *Органова Н.И., Дриц В.А., Дмитрик А.Л.* // Кристаллография. 1972. **17**, № 4. С. 761.
3. *Органова Н.И.* Кристаллохимия несоизмерных и модулированных смешанослойных минералов. М., 1989.
4. *Burns R.G., Fisher D.S.* // Hyperfine Interactions. 1994. **91**. P. 571.
5. *Русаков В.С., Чистякова Н.И., Козеренко С.В., Фадеев В.В.* // Вестн. Моск. ун.-та. Физ. Астрон. 1998. № 3. С. 43.
6. *Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Kozerenko S.V., Fadeev V.V.* // Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. 2003. **94**. Dordrecht. P. 261.
7. *Volenik K., Seberini M., Neid J.* // Czech. J. Phys. 1975. **25b**. P. 1063.

Поступила в редакцию
20.04.05