

УДК 539.126:550.89

## МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДСУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА: ТОЧИЛИНИТА И ВАЛЛЕРИИТА

© 2007 г. Т. В. Губайдулина, Н. И. Чистякова, В. С. Русаков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: nchistyakova@yandex.ru

Методами мёссбауэровской спектроскопии проведены исследования слоистых гидроксидсульфидов железа: точилинита и валлериита природного и синтетического происхождения. В продуктах синтеза точилинита, полученных при различных условиях, обнаружены точилинит, магнетит, троилит и пирит. Определено относительное содержание обнаруженных фаз в зависимости от относительного содержания магния в исходной шихте. Проведена кристаллохимическая идентификация парциальных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в валлериите.

### ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды железа являются одними из наиболее распространенных в природе минералов. В магнезиально-скарновых рудных месторождениях сульфиды преобразуются в гидроксидсульфиды: точилинит и валлериит [1].

Точилинит и валлериит принадлежат к классу несоизмерных и модулированных соразмерных двуслойных структур. В структуре этих минералов сульфидные тетраэдрические слои сопрягаются с бруситоподобными октаэдрическими слоями. Общая химическая формула точилинита –  $2\text{Fe}_{1-x}\text{S} \cdot n(\text{Mg, Fe})(\text{OH})_2$ , где  $0.08 \leq x \leq 0.28$  и  $1.58 \leq n \leq 1.75$ ; общая химическая формула валлериита –  $\text{CuFeS}_2 \cdot \{n(\text{Mg, Fe})(\text{OH})_2 + m(\text{Al, Fe})(\text{OH})_3\}$ , где  $1.3 \leq n \leq 1.6$  и  $0 \leq m \leq 0.3$ . Принципиальная разница в химических составах валлериита и точилинита состоит в отсутствии меди в сульфидном слое точилинита и дефиците металла в нем [2, 3]. Ранее было установлено, что сульфидные слои точилинита имеют структуру, подобную структуре маккинавита, в которой ионы  $\text{Fe}^{2+}$  находятся в низкоспиновом состоянии в тетраэдрическом окружении ионов серы [2–4]. В сульфидных слоях валлериита ионы железа и меди также локализованы в тетраэдрическом окружении ионов серы [3]. В структуре брусита  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и гидроксида  $\text{Fe}(\text{II})$  ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  находятся в октаэдрическом окружении ОН-групп, причем ионы  $\text{Fe}^{2+}$  – в высокоспиновом состоянии [5, 6]. В природе встречаются как соразмерные, так и несоизмерные разновидности точилинитов. Валлерииты известны только как несоизмерные структуры [2, 3].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании особенностей структуры железо-магнезиальных точилинитов и валлериитов, а также в изучении влияния условий синтеза на структуру точилинита и фазовый состав продуктов синтеза.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были выбраны следующие группы образцов: образцы, полученные в результате синтеза точилинита при различных условиях (температуре синтеза  $t_c$  и относительном содержании магния в исходной шихте  $n_{\text{Mg}}$ ) (см. таблицу); образцы природного точилинита и образцы природных и синтетических валлериитов. Синтез точилинита и валлериита осуществлялся по одной схеме: путем взаимодействия гидроксида  $\text{Fe}(\text{II})$  с сероводородом в щелочной среде при различных содержаниях магния (при синтезе точилинита) и меди (при синтезе валлериита) в исходной шихте [7].

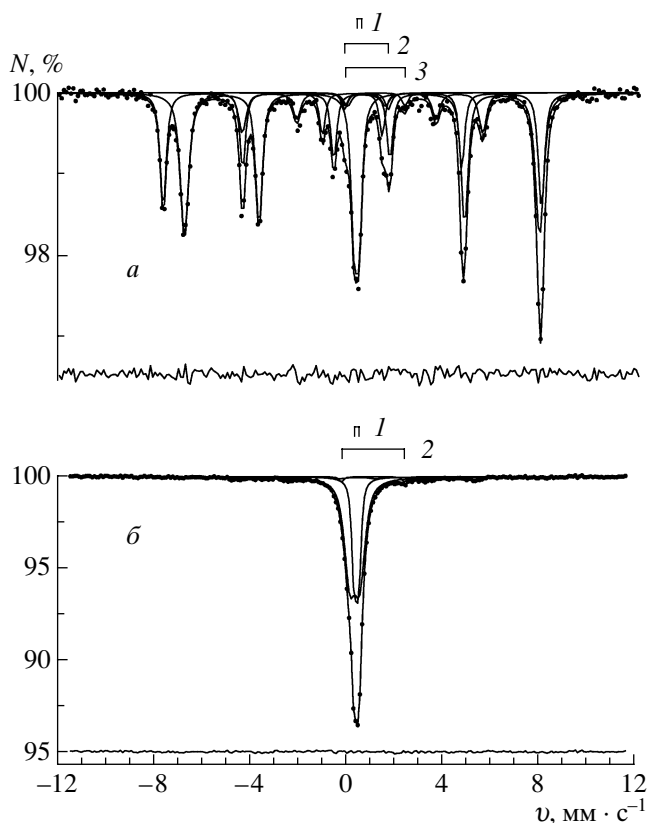
Основным методом исследования являлась мёссбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Для обработки и анализа мёссбауэровских спектров использовались модельная расшифровка и восстановление функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров. Фазовый состав образцов контролировался с помощью рентгенофазового анализа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе приводятся результаты исследования двух серий образцов (серии I и се-

Условия синтеза точилинита для исследованных серий образцов

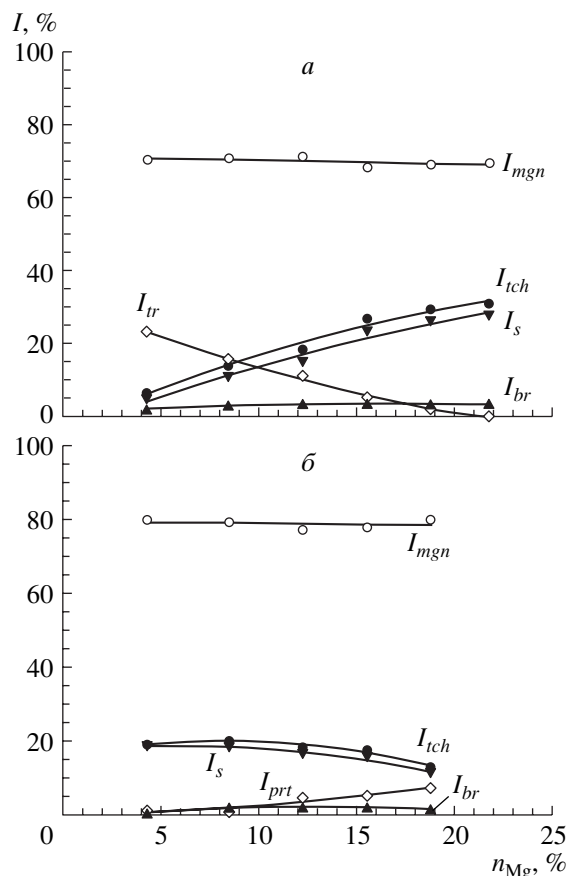
№ серии	Температура синтеза $t_c$ , °С	Содержание Fe $V_{\text{Fe}}$ , ммоль	Содержание Mg $V_{\text{Mg}}$ , ммоль	Относительное содержание Mg $n_{\text{Mg}}$ , %
I	160	15	0.67–4.17	4.3–21.8
II	180	15	0.67–3.46	4.3–18.7



**Рис. 1.** Мёссбауэровские спектры: *a* – образца, полученного в результате синтеза точилинита ( $t_c = 160^\circ\text{C}$ ,  $n_{\text{Mg}} = 12.2\%$ ); *b* – образца природного точилинита; 1 – парциальные спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в сульфидных слоях точилинита, 2 и 3 – парциальные спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в бруситоподобных слоях точилинита.

рии II), полученных в результате синтеза точилинита при различных температурах. В каждой из этих двух серий образцов варьировалось содержание магния в исходной шихте. В результате синтеза точилинита при всех реализованных условиях были получены многофазные образцы.

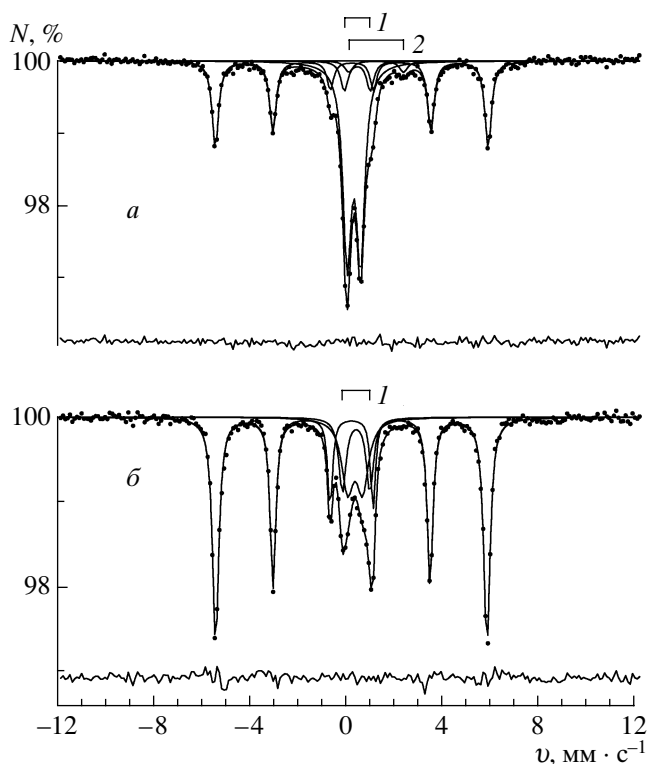
На рис. 1*a* приведен характерный мёссбауэровский спектр одного из исследованных образцов, полученных в результате синтеза точилинита. Ранее нами было показано, что мёссбауэровский спектр синтетического точилинита представляет собой суперпозицию трех квадрупольных дублетов, один из которых (рис. 1*a*, парциальный спектр 1) – неразрешенный квадрупольный дублет – соответствует сульфидным слоям точилинита, а два других (рис. 1*a*, парциальные спектры 2 и 3) – неэквивалентным позициям атомов железа в бруситоподобных слоях точилинита [8, 9]. Сверхтонкие параметры этих парциальных спектров: сдвиг мёссбауэровской линии  $\delta$  (относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ) и квадрупольное смещение компонент спектра  $\epsilon$  равны  $\delta = 0.46 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\epsilon = 0.10 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  – дублет 1;  $\delta = 0.87 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\epsilon = 0.91 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  – дублет 2 и  $\delta = 1.22 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,



**Рис. 2.** Зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в обнаруженных фазах от относительного содержания магния в исходной шихте: *a* – серия I, *b* – серия II; относительная интенсивность парциальных спектров магнетита –  $I_{\text{mgn}}$ , точилинита –  $I_{\text{tch}}$ , сульфидных слоев точилинита –  $I_{\text{s}}$ , бруситоподобных слоев точилинита –  $I_{\text{br}}$ , троилита –  $I_{\text{tr}}$ , пирита –  $I_{\text{prt}}$ .

$\epsilon = 1.25 \pm 0.03 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  – дублет 3. В результате обработки и анализа спектров во всех исследованных образцах обнаружен магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в образцах серии I – троилит  $\text{FeS}$  и в образцах серии II – пирит  $\text{FeS}_2$ .

Зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в обнаруженных фазах от относительного содержания магния в исходной шихте  $n_{\text{Mg}}$  приведены на рис. 2. В предположении равенства вероятностей эффекта Мёссбауэра для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в различных позициях обнаруженных нами фаз, относительная интенсивность парциальных спектров равна относительному содержанию атомов Fe в этих позициях. Заметный рост относительного содержания точилинита в образцах при увеличении содержания магния в шихте наблюдается для серии I (рис. 2). Однако в образцах, синтезированных при более высокой температуре (серия II), относительное содержание точилинита несколько уменьшается при уве-



**Рис. 3.** Мёссбауэровские спектры: *a* – образца природного валлериита; *б* – образца, полученного в результате синтеза валлериита. *1* – парциальные спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в сульфидных слоях валлериита; *2* – парциальные спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в бруситоподобных слоях валлериита.

личении содержания магния в шихте. При этом наблюдаются коррелированные изменения содержаний сопутствующих фаз: троилита (в серии I) и пирита (в серии II). Относительное содержание магнетита остается практически постоянным для всех исследованных серий образцов. Поскольку известно, что конечным продуктом реакции взаимодействия гидроксида Fe(II) и сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  является пирит [10, 11], разумно объяснить формирование пирита в образцах серии II более высокой температурой синтеза (таблица).

Как видно на рис. 2, с ростом содержания магния в шихте относительная интенсивность парциальных спектров точилинита  $I_{\text{tch}}$  увеличивается вместе с увеличением относительной интенсивности сульфидных слоев  $I_s$  для образцов серии I, поэтому можно сделать вывод о том, что в бруситоподобные слои точилинита в процессе синтеза должен встраиваться магний, поскольку рост сульфидных слоев должен сопровождаться увеличением бруситоподобных слоев. Оценка возможного относительного содержания магния в бруситоподобных слоях  $n_{\text{Mg}}^{\text{tch}}$  была проведена с использованием химической формулы точилинита

$2\text{FeS} \cdot 1.67 (\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2$  и значений относительного содержания атомов Fe в сульфидных и бруситоподобных слоях. Характер полученных зависимостей  $n_{\text{Mg}}^{\text{tch}}(n_{\text{Mg}})$  аналогичен зависимостям  $I_{\text{tch}}(n_{\text{Mg}})$ , т.е. для образцов серии I наблюдается увеличение относительного содержания магния в точилините  $n_{\text{Mg}}^{\text{tch}}$  при увеличении  $n_{\text{Mg}}$ , а для образцов серии II некоторое уменьшение  $n_{\text{Mg}}^{\text{tch}}$ .

Анализ мёссбауэровских спектров образцов показал, что суммарная относительная интенсивность парциальных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в бруситоподобных слоях остается практически постоянной при увеличении содержания магния в шихте (рис. 2). При этом для двух неэквивалентных позиций атомов железа в бруситоподобных слоях наблюдается уменьшение интенсивности квадрупольного дублета, значения сверхтонких параметров которого меньше, и рост интенсивности другого дублета [12]. Это объясняется тем, что атомы Mg предпочитают замещать атомы Fe в одной из этих двух неэквивалентных позиций, а именно в той, для которой значения сверхтонких параметров меньше.

Кроме синтетического точилинита исследовался также точилинит природного происхождения. По результатам микронзондового анализа была получена химическая формула исследованного природного точилинита:  $2\text{Fe}_{0.92}\text{S} \cdot 1.61 (\text{Mg}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})(\text{OH})_2$ . В мёссбауэровском спектре образца природного точилинита (рис. 1б) обнаружены квадрупольные дублеты *1* и *2* с параметрами  $\delta = 0.45 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\epsilon = 0.09 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  – дублет *1* и  $\delta = 1.14 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\epsilon = 1.31 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  – дублет *2*. Эти квадрупольные дублеты были идентифицированы нами как парциальные спектры, соответствующие сульфидным и бруситоподобным слоям точилинита. Значения сверхтонких параметров парциальных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в природном точилините близки к соответствующим значениям для синтетического точилинита. Наличие одного квадрупольного дублета, соответствующего бруситоподобным слоям природного точилинита, в отличие от двух дублетов для синтетических точилинитов, возможно, свидетельствует о том, что один из двух существующих типов позиций катионов в бруситоподобных слоях полностью занимают катионы магния.

Подобно точилиниту валлериит также является слоистым гидроксидсульфидом железа. Характерные мёссбауэровские спектры образцов природного и синтетического валлериита представлены на рис. 3. В результате обработки и анализа в спектре образца природного валлериита обнаружены квадрупольные дублеты *1* и *2* (рис. 3а) с параметрами  $\delta = 0.50 \pm 0.02 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\epsilon = 0.54 \pm 0.02 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  – дублет *1* и  $\delta = 1.29 \pm 0.08 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\epsilon = 1.14 \pm 0.08 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  – дублет *2*. Квадрупольный дублет *1* может быть

идентифицирован как парциальный спектр, соответствующий ионам  $\text{Fe}^{2+}$ , локализованным в тетраэдрическом окружении ионов серы, а квадрупольный дублет 2 – как парциальный спектр, соответствующий ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Известны литературные данные [13], согласно которым в мёссбауэровском спектре валлериита, полученном при комнатной температуре, присутствует квадрупольный дублет с параметрами  $\delta = 0.42\text{--}0.48 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\Delta = 2\varepsilon = 0.81\text{--}1.28 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ , который был идентифицирован авторами как парциальный спектр, соответствующий ионам  $\text{Fe}^{2+}$ , находящимся в тетраэдрическом окружении атомов серы, т.е. ионам железа в сульфидных слоях валлериита. На основании этих данных обнаруженный нами дублет 1 в спектре природного валлериита был отнесен к двухвалентным ионам железа в сульфидных слоях валлериита. Квадрупольный дублет 2 может соответствовать ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в бруситоподобных слоях валлериита.

В мёссбауэровском спектре синтетического валлериита обнаружен дублет с параметрами  $\delta = 0.44 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\varepsilon = 0.57 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  (рис. 3б, дублет 1), который был идентифицирован как парциальный спектр двухвалентных ионов железа, локализованных в тетраэдрическом окружении ионов серы в сульфидных слоях валлериита. Отметим, что парциальные спектры, которые могли бы соответствовать ионам железа в бруситоподобных слоях, не обнаружены. Отчетливо выраженный земановский секстет в мёссбауэровских спектрах валлериитов как природного, так и синтетического происхождения является парциальным спектром халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ . Было замечено, что в образце, синтезированном при большем содержании меди в шихте, формируется большее относительное содержание халькопирита. Таким образом, в мёссбауэровских спектрах исследованных нами образцов валлериит представлен одним (в синтетических валлериитах) и двумя (в природных валлериитах) квадрупольными дублетами, соответствующими двухвалентным ионам железа в сульфидных и бруситоподобных слоях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Методами мёссбауэровской спектроскопии проведены исследования природных и синтетических слоистых гидроксидсульфидов железа: точилинита и валлериита.

В продуктах синтеза точилинита обнаружены магнетит, троилит и пирит. Получены зависимости относительных содержаний этих фаз в образ-

цах от относительного содержания магния в исходной шихте. Установлено, что при повышении температуры синтеза точилинита от 160 до 180°C изменяется относительное содержание точилинита в образцах. В серии образцов, синтезированных при  $t_c = 160^\circ\text{C}$ , относительное содержание точилинита увеличивается с ростом содержания магния в шихте, при этом в серии образцов, синтезированных при  $t_c = 180^\circ\text{C}$ , относительное содержание точилинита несколько уменьшается. Показано, что при вхождении в структуру точилинита атомы магния занимают одну из двух неэквивалентных позиций в бруситоподобных слоях.

В мёссбауэровских спектрах исследованных образцов природных валлериитов обнаружены квадрупольные дублеты, соответствующие ионам  $\text{Fe}^{2+}$ , локализованным в тетраэдрическом окружении ионов серы и в октаэдрическом окружении ионов кислорода. Эти дублеты идентифицированы как парциальные спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в сульфидных и бруситоподобных слоях валлериита. В бруситоподобных слоях синтетических валлериитов ионы железа не обнаружены.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров С.М., Сенин В.Г. // Геохимия. 2005. № 6. С. 614.
2. Органова Н.И., Дриц В.А., Дмитрик А.Л. // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 4. С. 761.
3. Органова Н.И. Кристаллохимия несоизмерных и модулированных смешанослойных минералов. М.: Наука, 1989.
4. Voughan D.J., Ridout M.S. // Ibid. 1971. V. 33. P. 741.
5. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. С. 123.
6. Miyamoto H. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 329.
7. Kozerenko S.V., Organova N.I., Fadeev V.V. et al. // Twenty – seventh Lunar and Planetary Sci. Conf. Houston, March 18–22, 1996. Abstracts. Prt 2. P. 695.
8. Русаков В.С., Чистякова Н.И., Козеренко С.В., Фадеев В.В. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1998. № 3. С. 43.
9. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Kozerenko S.V., Fadeev V.V. // Mater. Res. Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy. 2002. II. V. 94. P. 261.
10. Козеренко С.В., Храмов Д.А., Фадеев В.В. и др. // Геохимия. 1995. № 9. С. 1352.
11. Schoonen M.A.A., Barnes H.L. // Geochim Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 3491.
12. Чистякова Н.И., Русаков В.С., Губайдулина Т.В. и др. // Вестн. МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2006. № 2. С. 58.
13. Shan Q., Zhengmin C., Yanjing C. // Chinese Sci. Bull. 1996. V. 41 № 23. P. 1982.