

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА

Выполнила студентка

405 группы:

Медвецкая Ирина Юрьевна

Научный руководитель:

Доцент Чистякова Наталия Игоревна

Допущена к защите

Зав. кафедрой профессор Салецкий А.М

Москва

2015

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ХАЛЬКОГЕНИДЫ ЖЕЛЕЗА (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)	4
1.1. Халькогениды железа и их структура	4
1.1.1.Сульфиды железа.....	4
1.2. Механизмы образования сульфидов железа.....	8
1.2.1.Формирование пирита и марказита из раствора при температуре ниже 100 °С.....	8
1.2.2.Реакции по формированию пирита и марказита из растворов через фазу-предшественника FeS ниже 100 °С.....	11
1.2.3.Образование пирита и марказита из раствора в гидротермальных процессах.	13
1.3 Мёссбауэровские исследования халькогенидов железа.....	14
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	17
2.1 Синтез образцов сульфидов железа с гидратированным моносulfидом железа в качестве прекурсора.....	17
2.2. Синтез образцов сульфидов и селенидов железа с использованием сульфида и селенида алюминия в качестве прекурсора.	17
2.3. Рентгеновские исследования и исследования с помощью микрозонда.....	19
2.4. Мёссбауэровские исследования.	19
2.4.1. Сущность эффекта Мёссбауэра.....	19
2.4.2. Мёссбауэровский спектрометр.....	21
2.4.3. Основные параметры мёссбауэровского спектра.....	22
ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	26
3.1. Исследования кинетики процессов образования сульфидов железа в различных условиях.....	26
3.2. Исследования синтезированных образцов сульфидов железа.....	32
3.3. Исследования синтезированных образцов селенидов железа.....	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	48

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению сульфидных минералов связан с их широким распространением в природе. Три четверти серы земной коры представлены в виде сульфидов железа. Реакции сульфидообразования считаются важным фактором в глобальных циклах углерода, серы и железа в условиях земной коры.

Несмотря на большую геологическую и экономическую важность сульфидов железа, научных исследований по образованию данных минералов очень мало. Нехватка данных связана, в основном, с трудностью проведения экспериментов: очень сложно контролировать и измерять температуру окислительно-восстановительных процессов и кислотность при образовании сульфидов.

Селениды железа не так распространены в природе, как сульфиды железа, однако их полупроводниковые свойства представляют огромный интерес как с точки зрения нахождения взаимосвязи между сверхпроводимостью и магнетизмом, так и для понимания сверхпроводимости в целом.

Группе физиков из Китая удалось обнаружить наличие у селенидов железа странных свойств: при увеличении давления вещество однократно теряло свои свойства сверхпроводимости, после чего вновь приобретало их. Причем повторное появление свойств сверхпроводимости у материала отмечалось при высокой температуре [1]. Таким образом, ученым впервые удалось инициировать свойства сверхпроводимости при высоком давлении.

Целью настоящей работы было изучение условий синтеза сульфидов и селенидов железа, относящихся к группе халькогенидов железа.

ГЛАВА 1. ХАЛЬКОГЕНИДЫ ЖЕЛЕЗА (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Халькогениды железа и их структура

1.1.1. Сульфиды железа

Система железо-сера является наиболее важной бинарной системой, так как она включает такие широко распространенные сульфиды, которые рассматриваются, как породообразующие минералы.

Пирит и марказит.

Пирит и марказит являются полиморфами и имеют одинаковый химический состав- FeS_2 , но различное строение. Структурные различия между полиморфами большие и затрагивают, в основном, координацию ближайшего окружения металл-сера. Хотя разница между энергиями может быть и не большой, однако, при определенных температуре и давлении, только один полиморф может быть устойчивым.

Пирит является самым широко распространенным сульфидом в земной коре. Его структура была детально изучена благодаря дифракции рентгеновских лучей одной из первых. Кристаллическая структура типа пирита схематически изображена на Рисунке 1 и Рисунке 2 [2].

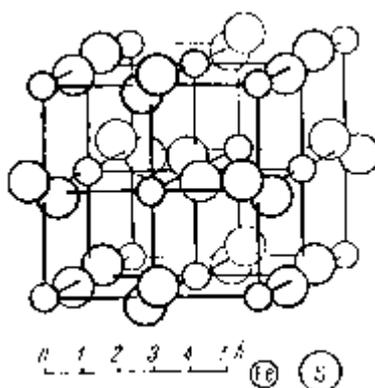


Рисунок 1. Кристаллическая решетка пирита.

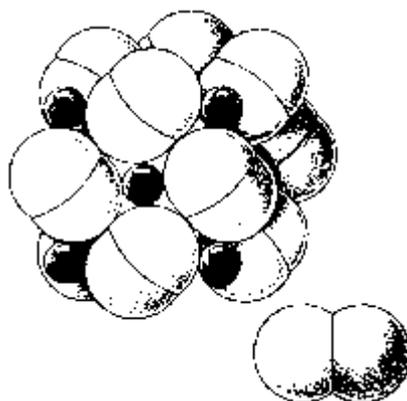


Рисунок 2. Кристаллическая структура пирита. Черные сферы - ионы Fe, светлые - группы $[S_2]^{2-}$.

В основе этой структуры лежит кубическая гранецентрированная решетка типа NaCl. Гантелеобразные дисульфидные атомы серы располагаются в центре куба и в срединной точке граней куба. Пары S_2^- ориентированы таким образом, что их оси параллельны четырем непересекающимся диагоналям кубической пространственной решетки и образуют симметрию. Каждый атом серы скоординирован тремя атомами Fe и одним атомом S в искаженной тетраэдрической.

В пирите октаэдры MX_6 делят углы, тогда как в марказите они делят грани и образуют цепочки связанных октаэдров. В марказите же октаэдры делят грани, лежащие в плоскости $(0,0,1)$, из-за чего уменьшается межатомное расстояние в металлах поперек разделительной грани и в направлении, параллельном оси c . Главные особенности изображены на Рисунке 3 [2, 3, 4].

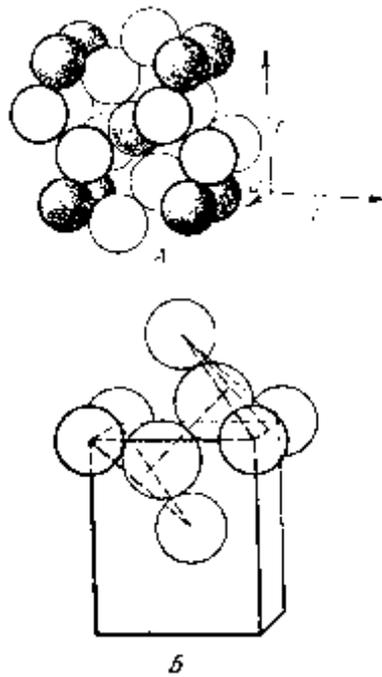


Рисунок 3. Кристаллическая структура марказита. А - общий вид структуры, ионы Fe покрыты точками, Б - ориентировка группы [S2] - (в середине) между двумя триадами ионов железа (по краям).

Пирротин и троилит.

В сложных кристаллических структурах хорошо прослеживается связь с их простыми аналогами, так что иногда первые могут рассматриваться как производные от вторых, выведенные посредством замещений, складываний или вычитаний атомов. Бюргер отнес эти структуры к производным [5]. Вюнш вывел механизм, упорядочения вакансий в позициях железа и последующего искажения при котором из троилита выводится пирротин[6].

Пирротин относится к структурной группе арсенида никеля. Структура NiAs показана на Рисунке 4[2].

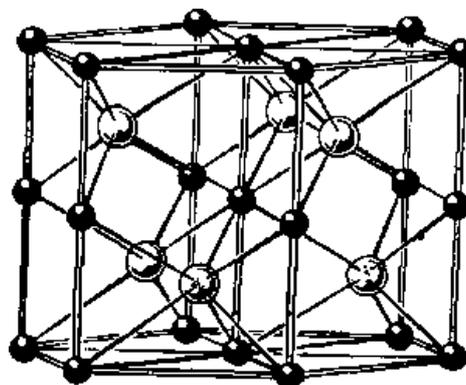


Рисунок 4. Структура NiAs.

Металлы и анионы располагаются во взаимно проникающих простой гексагональной и плотноупакованной гексагональной подрешетках соответственно. Все октаэдрические пустоты занимают атомы переходных металлов в плотноупакованной гексагональной решетке анионов, а анионы окружаются шестью атомами переходных металлов с образованием гексагональных призм. На каждую октаэдрическую пустоту в таких плотноупакованных гексагональных полиэдрах атомов приходится две тетраэдрические пустоты.

Нестехиометрия типа FeS_{1-x} объясняется существованием вакансий в позициях Fe, а не избытком атомов серы [7]. Считается, что пирротин находится в интервале $FeS-Fe_7S_8$. Согласно Берто соединение Fe_7S_8 имеет сверхструктуру, возникшую в результате наличия вакансий в позициях железа [8]. Берто предложил модель, в которой чередование вакансий ограничивается слоями атомов железа в плоскости (1,0,0) и каждой другой позицией в чередующихся рядах в этих слоях (Рисунок 5) [2].

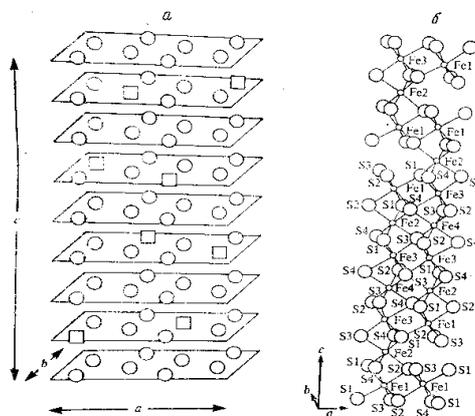


Рисунок 5. Кристаллическая структура пирротина.

Грейгит.

Грейгит имеет химическую формулу Fe_3S_4 . Этот минерал имеет шпинельную структуру и, возможно, является сульфидным аналогом магнетита. В тетраэдрической А-подрешетке структуры находятся ионы Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии, в октаэдрических В-позициях – ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} также в высокоспиновом состоянии [2, 4].

1.2. Механизмы образования сульфидов железа.

1.2.1. Формирование пирита и марказита из раствора при температуре ниже 100 °С.

Несмотря на многочисленные исследования, механизмы формирования пирита и марказита еще не до конца понятны. Пирит и марказит может образовываться либо путем зародышеобразования и последующего роста FeS_2 , либо путем замещения прекурсора – моносульфида железа (Рисунок 6) [11]. Замещение моносульфида железа может протекать через сульфидизацию или через потерю железа, что не требует роста из раствора.

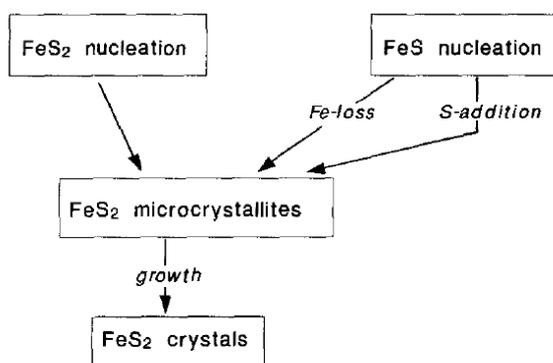
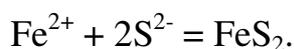


Рисунок 6. Схематическое представление возможных механизмов образования пирита.

Лабораторные исследования формирования пирита и марказита осложняются некоторыми экспериментальными трудностями: точный контроль окислительно-восстановительных условий, pH. Химический состав неорганических растворимых соединений серы трудно контролировать. Тем не менее, экспериментальные исследования ниже 100°C показали, что пирит и марказит могут образовываться путем сульфидизации моносульфида железа [10].

Пирит и марказит могут легко образовываться в процессе старения свежесажженного аморфного FeS в присутствии элементной серы, но механизмы процесса старения пока неизвестны. Прямое образование пирита через зарождение FeS_2 наблюдалось в ряде экспериментальных исследований

[8], однако убедительных доказательств этого предложено не было. Образование дисульфида железа можно ожидать в результате следующей реакции:



Тем не менее, тщательное изучение условий эксперимента во всех исследованиях показало, что исходные растворы всегда были пересыщены по отношению к аморфному сульфиду железа FeS. Таким образом, вполне возможно, что пирит и марказит формируется посредством зародышеобразования и последующей сульфидизации моносulfида железа в качестве прекурсора, а не путем нуклеации и дальнейшего роста FeS₂.

Из-за большой разницы в растворимости и соответствующей концентрации насыщения сульфидов железа, легко выбрать условия, которые могут разделить два механизма. Очень низкая растворимость пирита и марказита означает, что в случае концентраций растворов, пересыщенных по отношению к этим фазам, могут наблюдаться зародышеобразование и дальнейший рост FeS₂. В случае недосыщенных растворов возможно образование фаз-предшественников – аморфного FeS, маккинавита, грейгита. Растворы, пересыщенные по отношению к дисульфидам, но недосыщенные по отношению к возможным прекурсорам, будут относиться к FeS-недосыщенным растворам.

Здравый смысл подсказывает, что пирит и марказит могут зарождаться из раствора. Тем не менее, результаты экспериментов указывают, что скорость нуклеации FeS₂ в кислых растворах является незначительной по сравнению со скоростью формирования FeS₂ через фазу-предшественника FeS.

Несмотря на то, что зарождение FeS₂ из FeS недосыщенных растворов невелико, скорость роста FeS₂ из кислых FeS недосыщенных растворов является измеримой величиной. Следовательно, если пирит и марказит уже зародились, то они могут расти в условиях, в которых зародыши не могут формироваться достаточно быстро.

Поскольку эксперименты с FeS были ограничены кислотностью раствора ($\text{pH} < 4,88$) [11], данные результаты не дают оснований исключить прямое зарождение FeS₂ в нейтральных и щелочных растворах. Однако если FeS₂ и зарождается в нейтральных или в щелочных растворах, то механизм зарождения должен быть pH зависимым или совершенно другим.

Формирование твердой фазы из раствора прогрессирует с образованием зародышей, которые в действительности имеют бóльшую растворимость, чем макроскопические частицы или кристаллы. Разница в растворимости между зародышами и макроскопическими частицами является нуклеационным барьером. Неспособность зарождения FeS₂ может быть связано с высоким нуклеационным барьером для пирита и марказита.

Из-за более высокого нуклеационного барьера для пирита и марказита раствор должен быть пересыщенным. Нуклеационный барьер для дисульфидов железа является, по сути, таким высоким, что, для того, чтобы зародыши фазы FeS₂ формировались со значительной скоростью, раствор должен превышать насыщение по отношению к моносulfидам железа. Однако, в случае пересыщения раствора по отношению к моносulfидам и дисульфидам железа, моносulfиды будут зарождаться намного быстрее, чем дисульфиды, в связи с тем, что их нуклеационный барьер ниже. Эта ситуация схематически показана на Рисунке 7 [11].

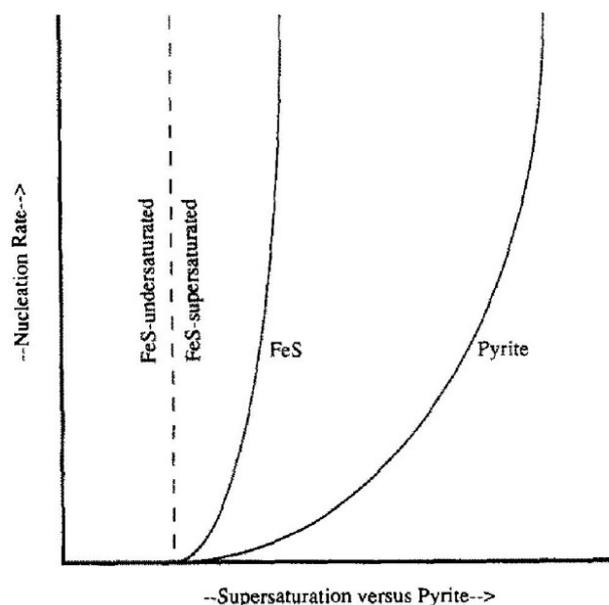


Рисунок 7. Схематическое изображение скорости нуклеации в зависимости от степени пересыщения раствора по отношению к пириту.

В сущности, быстрое образование моносulfидов железа предотвращает накопление достаточно высокого пересыщения по отношению к дисulfидам железа, чтобы генерировать значительное образование FeS_2 .

Таким образом, скорость зарождения дисulfидов железа при низких температурах не значительна, и, следовательно, этот механизм прямого осаждения дисulfида железа не будет играть важную роль в формировании дисulfида железа в этом случае. Следствием является то, что доминирующим процессом является формирование прекурсора – моносulfида железа с его последующей sulfидизацией. После того, как пирит и марказит сформировались из фазы-предшественника FeS, они могут далее расти из раствора [11].

1.2.2. Реакции по формированию пирита и марказита из растворов через фазу-предшественника FeS ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты экспериментов по старению моносulfида железа показали, что наиважнейшими факторами старения являются количество серы, кислотность, окислительно-восстановительные условия и время.

Для преобразования свежесозданного аморфного FeS в дисульфид железа необходимо наличие серы с нулевой валентностью, как реагента. Без нее дисульфид серы не наблюдалось формирование какого-либо сульфида железа в течении 300-400 часов. Степень кристаллизации элементарной серы не влияет на скорость процесса преобразования.

Кислотность раствора определяет состав, зернистость, размер и степень кристаллизации конечного продукта. При pH ниже 4, конечным продуктом является преимущественно марказит; между pH 4 и 6, формируются оба дисульфида железа, с ростом pH пирит становится преобладающим, и при pH выше 6 продуктом является исключительно пирит.

Помимо изменения состава меняется и размер частиц: он уменьшается с уменьшением pH.

Степень окисления намного сложнее контролировать, чем pH, но результаты экспериментов по старению показывают, что формирование грейгита зависит именно от нее. Грейгит никогда не формируется в экспериментах со значительными количествами водного сульфида железа (бисульфида).

Результаты экспериментов по старению показывают, что превращение аморфного сульфида FeS в FeS₂ и происходит через образование все более и более богатых серой фаз, содержащих железо. Первыми кристаллическими фазами, которые наблюдаются во всех экспериментах по старению, были фазы маккинавита. В большинстве этих экспериментов, маккинавит формируется за 4 часа. Грейгит заменяет маккинавит в большинстве экспериментов в течение двух дней. В нескольких экспериментах маккинавит повторно заменяется смесью пирита и грейгита.

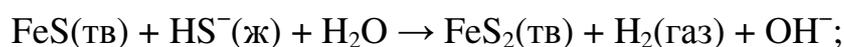
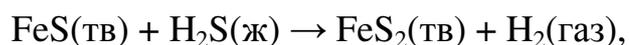
1. Ниже 100°C превращение аморфного FeS в FeS₂, происходит только со значительной скоростью, если в растворе промежуточные соединения серы, такие как полисульфиды, триосульфаты. Преобразование аморфного FeS с присутствием сероводорода в качестве источника серы или путем потери атомов Fe²⁺ протекает при незначительной скорости.

2. Реакция превращения аморфного FeS в FeS₂ зависит от pH. В щелочных растворах, процесс протекает через формирование все более богатых серой FeS фаз: аморфный FeS → маккинавит → (грейгит) → пирит. Грейгит не образуется при сильно восстановительных условиях, пирит, однажды зародившись, в дальнейшем будет расти медленно из раствора. В кислой среде зародыши марказита и пирита формируются с помощью сульфидизации прекурсора и затем дальнейшего быстрого роста из раствора. Вполне вероятно, что сульфидизация прекурсора FeS в кислых растворах протекает в той же последовательности преобразований, как и в щелочных растворах. Марказит является доминирующим продуктом, образующимся в кислых растворах, потому что ниже pH 5 он имеет более высокие темпы роста, чем пирит [12].

3. Скорость превращения аморфного FeS в FeS₂ зависит о степени окисления, с ростом степени окисления скорость преобразования возрастает.

1.2.3.Образование пирита и марказита из раствора в гидротермальных процессах.

При температуре выше 100°C пирит и марказит формируются путем сульфидизации



или, возможно, из-за потери атома железа аморфным моносulfидом железа FeS:



Вместо аморфного FeS в этом случае формируется кристаллическая почти стехиометрическая фаза моносulfида железа (возможно маккинавит или кубический сульфид железа FeS). Фаза-предшественник постепенно заменяется более богатыми серой фазами до образования пирита и марказита.

Промежуточные фазы могут быть маккиnavитом, гексагональным пирротинном, грейгитом.

При температуре выше 100°C скорость преобразования сильно зависит от состава раствора и его pH. Дисульфиды железа образуются наиболее легко, если раствор содержит избыток тиосульфата или полисульфидов. В случае, когда эти соединения серы отсутствуют, а присутствует только H_2S или HS^- преобразование происходит значительно медленнее. В отсутствие источника серы превращение фазы-предшественника (моносulfида железа) в пирит должны происходить путем потери атомов железа. В этом случае скорость превращения значительно медленнее, чем при наличии каких-либо соединений серы.

Соотношение пирита и марказита, полученных путем сульфидизации, сильно зависит от pH раствора [13].

1.3 Мёссбауэровские исследования халькогенидов железа.

С открытием сверхпроводимых свойств $\text{LaFeAsO}_x\text{F}_x$, начались активные исследования слоистых структур на основе железа. Сверхпроводники на основе железа привлекательны для исследования благодаря высокой температуре перехода T_c . Среди проводников на основе железа соединения железа и селена имеют наипростейшую структуру.

Несмотря на то, что селениды железа вызывают достаточно большой интерес, лишь небольшое число работ посвящено мёссбауэровским исследованиям этих соединений. Так в работе [14] авторами проводились исследования селенидов железа при различных температурах методом мёссбауэровской спектроскопии. На Рисунке 8 [15] представлены полученные мёссбауэровские спектры. Основные изменения в спектрах при изменении температуры связаны в основном с поведением квадрупольного дублета. Для данного дублета изомерный сдвиг равен $\delta = 0,538 \pm 0,006$ мм/с и квадрупольное смещение - $\epsilon_1 = 0,268 \pm 0,01$ мм/с [15].

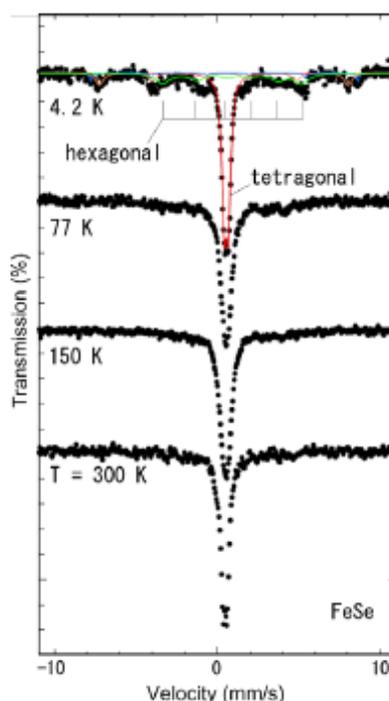


Рисунок 8. Мёссбауэровские спектры для соединения FeSe

Сульфиды железа, такие как пирит, марказит, маккинавит, пирротин, грейгит и троилит достаточно хорошо исследованы методом мёссбауэровской спектроскопии, параметры спектров этих соединений известны.

Мёссбауэровские спектры пирита и марказита при комнатной температуре практически идентичны. Спектр пирита представляет собой дублет со сдвигом мёссбауэровской линии $\delta = 0,31 \pm 0,05$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta = 0,62 \pm 0,05$ мм/с [16].

Маккинавит является тетрагональным моносульфидом железа FeS [2]. Мессбауэровский спектр маккинавита, синтезированного при повышенных температурах ($120 \div 140^\circ\text{C}$), представляет собой одну узкую резонансную линию – квадрупольный дублет. Сдвиг мессбауэровской линии δ для маккинавита варьируется в пределах от 0.37 до 0.39 мм/с, квадрупольное смещение компонент спектра ε ($2\varepsilon \equiv \Delta$) - от 0.05 до 0.07 мм/с [17]. Спектры маккинавита, синтезированного при комнатной температуре, близки к спектру гидротроилита, что обусловлено, наличием ОН-групп в структуре “низкотемпературного” маккинавита [18].

Спектр пирротина Fe_{1-x}S описывается четырьмя секстетамии со сдвигами $\delta_1 = 0,52 \div 0,02 \text{ мм/с}$, $\delta_2 = 0,52 \div 0,01 \text{ мм/с}$, $\delta_3 = 0,49 \div 0,01 \text{ мм/с}$, $\delta_4 = 0,49 \div 0,02 \text{ мм/с}$, квадрупольным смещением компонент спектра $\varepsilon_1 = 0,02 \div 0,01 \text{ мм/с}$, $\varepsilon_2 = 0,09 \div 0,01 \text{ мм/с}$, $\varepsilon_3 = 0,05 \div 0,01 \text{ мм/с}$, $\varepsilon_4 = 0,07 \div 0,01 \text{ мм/с}$ и величинами эффективного магнитного поля $H_{n1} = 404 \div 10$, $H_{n2} = 292 \div 10$, $H_{n3} = 251 \div 10$ и $H_{n4} = 326 \div 10$ [16].

Спектр троилита представляет собой секстет со следующими параметрами: $\delta_1 = 0,75 \div 0,05 \text{ мм/с}$, $\varepsilon_2 = -0,16 \div 0,05 \text{ мм/с}$ и $H_{n1} = 307 \div 5$ [16].

Спектр грейгита описывается двумя секстетамии, имеющие сдвиги $\delta_1 = 0,28 \div 0,01 \text{ мм/с}$, $\delta_2 = 0,53 \div 0,01 \text{ мм/с}$, квадрупольные смещения компонент спектра $\varepsilon_1 = 0,00 \div 0,01 \text{ мм/с}$, $\varepsilon_2 = -0,08 \div 0,01 \text{ мм/с}$ и величины эффективного магнитного поля $H_{n1} = 313 \div 15$, $H_{n2} = 313 \div 15$ [19].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Синтез образцов сульфидов железа с гидратированным моносульфидом железа в качестве прекурсора.

Синтез сульфидов железа осуществлялся по методу, описанному в [20,21]. Изначально был заготовлен раствор хлорида железа, концентрация которого составляла 1 мг/мл. После добавления в раствор NaOH выпадал осадок, через который далее пропускали сероводород с частотой 40-60 пузырьков в минуту в течение часа. Процесс проводился в колбе, имеющей магнитную мешалку и электроды для контроля pH. После этого колбы герметично закрывали. Если опыт проводился при температурах, превышающих комнатные, то полученный образец переливали в титановые автоклавы и помещали в нагревательные печи.

Через определенные промежутки времени колбы вскрывались, после этого измерялся pH раствора, а осадок центрифугировался. Далее вещество промывали ацетоном и этаноном и просушивали в вакуумном шкафу при температуре 25-45°C в течение 2-3 суток.

2.2. Синтез образцов сульфидов и селенидов железа с использованием сульфида и селенида алюминия в качестве прекурсора.

Синтез сульфидов и селенидов железа осуществлялся на кафедре геохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством доцента А.Ю. Бычкова.

В автоклавы с фторопластовой футеровкой объемом 25 см³ помещались пробирки с заранее приготовленным раствором, пропорции которого приведены в Таблице 1, и открытая пробирка с реагентом с сульфидом или селенидом алюминия (Рисунок 9) После автоклав закрывали и помещали в нагревательную печь при температуре 100°C.

Таблица 1. Соотношение прекурсоров в реакционной смеси для синтеза сульфидов и селенидов

№ образца	Содержимое стержня	FeSO ₄ , мл	MgSO ₄ , мл	NaOH, мл
1	Al ₂ S ₃	10	0	1
2	Al ₂ S ₃	5	5	1
3	Al ₂ Se ₃	10	0	1
4	Al ₂ Se ₃	5	5	1

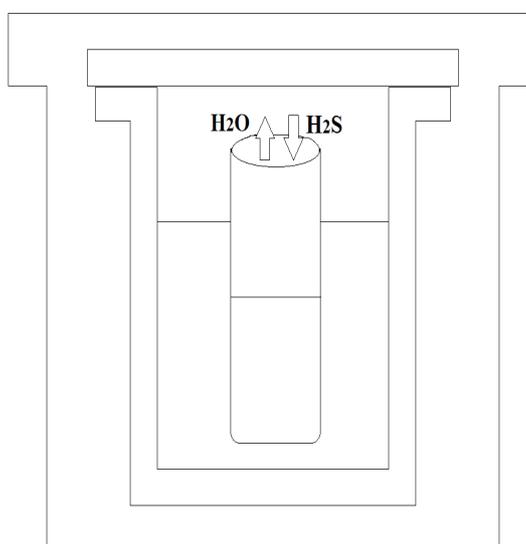


Рисунок 9. Схематичный вид автоклава

В процессе нагрева водяной пар взаимодействовал с сульфидом или селенидом, вызывая гидролиз по реакции:



Взаимодействие H₂Se с раствором происходило постепенно и приводило к осаждению сульфидов и селенидов железа.

Продолжительность опыта составила 14 суток. После этого автоклавы вскрывались, осадок промывался дистиллированной водой и ацетоном. Затем осадок высушивался в вакууме.

2.3. Рентгеновские исследования и исследования с помощью микрозонда.

Рентгеновские исследования сульфидов и селенидов железа проводились в Институте экспериментальной минералогии РАН на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4, который является универсальным дифрактометром и может быть использован для исследований как монокристаллов, так и поликристаллических веществ.

Исследования с помощью микрозонда проводились на кафедре Петрологии Геологического факультете МГУ им. М.В. Ломоносова В.О. Япаскуртом на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV (Япония) с энергодисперсионным Oxford X-MaxN и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 спектрометрами и камерой дифракции обратно рассеянных электронов Oxford Nordlys Max2 (Рисунок 10).



Рисунок 10. Изображение спектрометра

2.4. Мёссбауэровские исследования.

2.4.1. Сущность эффекта Мёссбауэра.

Со времени открытия эффекта Мёссбауэра прошло более 50 лет, однако методы мёссбауэровской спектроскопии продолжают развиваться и широко используются в различных науках. Практически сразу после открытия

эффекта стало ясно, что мёссбауэровская спектроскопия является мощным ядерным методом исследования вещества в конденсированном состоянии.

Мёссбауэровская спектроскопия обладает рекордной относительной разрешающей способностью по энергии (до 10^{-22} !). Благодаря ей впервые удалось измерить гравитационное красное смещение частоты γ – кванта в земных условиях [22, 23].

В основе методических возможностей мёссбауэровской спектроскопии лежит впервые появившаяся возможность наблюдать сверхтонкую структуру γ -линий, вызванную взаимодействием ядра с внеядерным электрическим и магнитным полями. Мёссбауэровское ядро является зондом, находящимся в твердом теле, с помощью которого можно изучать динамические свойства, структурное, валентное и зарядовое состояния мёссбауэровского атома, а также фазовый состав, особенности атомной, кристаллической, магнитной и электронной структур исследуемого вещества.

Несмотря на то, что в настоящее время известно более 110 мёссбауэровских переходов для более, чем 99 изотопов 45 элементов, в качестве мёссбауэровского зонда при исследовании веществ используются не так много изотопов. Наиболее удобные и наиболее часто и эффективно используемые два изотопа – ^{57}Fe и ^{119}Sn .

Сущность эффекта Мёссбауэра заключается в том, что явление резонансного испускания или поглощения γ -квантов ядрами в твердом теле без потери энергии на отдачу наблюдается только при отсутствии отдачи атома-источника и атома-поглотителя при соответственно испускании и поглощении γ -кванта. Если происходит отдача атома-источника, не вся энергия ядерного перехода передается γ -кванту. Аналогично, при поглощении часть энергии γ -кванта расходуется на отдачу ядра-поглотителя. Из-за этого происходит сдвиг линий спектра испускания и поглощения относительно друг друга, и резонансное поглощение не наблюдается (Рисунок 11) [23]. E_R – энергия отдачи свободного атома при испускании и поглощении. Она равна и в несколько раз больше ширины линии γ -

излучения. Она не зависит от начальной скорости ядра. Для ядер с относительно большим временем жизни τ в возбуждённом состоянии естественная ширина линии Γ , определяется соотношением и имеет порядок величины 10^{-9} эВ.

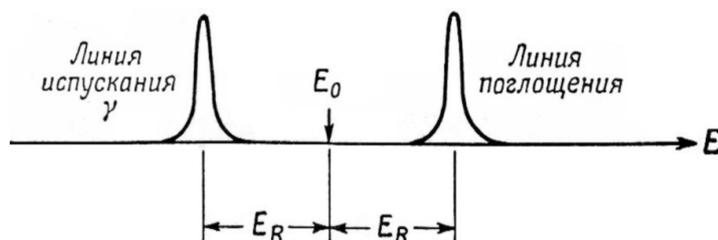


Рисунок 11. Резонансное поглощение невозможно, если потеря энергии на отдачу ядра превосходит ширину линии

2.4.2. Мёссбауэровский спектрометр.

На Рисунке 12 представлена функциональная схема мёссбауэровского спектрометра в наиболее часто используемой геометрии – геометрии пропускания (поглощения, рассеяния) [21].



Рисунок 12. Принципиальная схема спектрометра

Здесь S – источник γ -квантов мёссбауэровского перехода (мёссбауэровский источник), A – поглотитель (в геометрии рассеяния – рассеиватель), как правило исследуемый образец. Исследуемый образец, содержащий материнские ядра, может выступать в качестве источника. В этом случае поглотитель – эталонный образец.

Составные части мёссбауэровского спектрометра и их функции:

- вибратор – обеспечение заданной формы временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя (обратная связь с ЭВМ);

- детектор – детектирование актов резонансного поглощения (рассеяния, испускания) γ -квантов или испускания электронов конверсии (вторичных рентгеновских квантов) и формирование электрических импульсов;

- анализатор – дискриминация, сортировка и накопление электрических импульсов;

- ЭВМ – сбор информации и управление электронными блоками мёссбауэровского спектрометра.

Наиболее часто используемая форма движения – треугольная.

Мёссбауэровский спектр – зависимость интенсивности счета импульсов (числа электрических импульсов N_i , сформированных в течение строго заданного интервала времени) от доплеровской скорости v_i (i – номер канала) движения источника относительно поглотителя – N_i .

2.4.3. Основные параметры мёссбауэровского спектра.

Основными параметрами мёссбауэровского спектра являются сдвиг мёссбауэровской линии δ ; квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры спектра ε ; сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядра H_n [21].

Сдвиг мёссбауэровской линии δ представляет собой сумму изомерного (химического) δ_I и температурного δ_T сдвигов:

$$\delta = \delta_I + \delta_T \quad (1)$$

Так как ядра вместе с их атомами участвуют в тепловом движении, то из-за эффекта Доплера второго порядка наблюдается смещение мёссбауэровской линии, называемое температурным сдвигом δ_T , который определяется колебательным спектром ядер. Изомерный сдвиг δ_I линейно связан с зарядовой плотностью в области расположения ядра $eI\psi(0)I^2$:

$$\delta_I = \alpha_0 + \alpha I\psi(0)I^2 \quad (2)$$

При этом электронная плотность на ядре непосредственно связана с электронной конфигурацией атома и электронной структурой системы, в том числе с характером химической связи атомов. Сдвиг линии δ определяется в основном ближайшим атомным окружением.

Квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры спектра ε возникает при нахождении ядра в неоднородном электрическом поле, которое частично снимает вырождение ядерного уровня по магнитному квантовому числу m_j . В случае ядер со спинами $1/2$ для основного и $3/2$ для возбужденного состояний (случай интересующих нас ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn) в отсутствие магнитного сверхтонкого взаимодействия квадратное смещение ε равно:

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}}{4} \quad (3)$$

где eQ - квадратный момент ядра, характеризующий пространственное распределение заряда в ядре; eq - главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП), η - параметр асимметрии тензора ГЭП. При наличии комбинированного сверхтонкого взаимодействия - электрического и магнитного - если энергия сверхтонкого магнитного взаимодействия заметно меньше энергии электрического квадратного взаимодействия, то в случае аксиально симметричного электрического поля ($\eta = 0$) квадратное смещение ε равно:

$$\varepsilon = \frac{q Q e^2}{4} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (4)$$

где θ - угол между направлением сверхтонкого магнитного поля H_n и главной осью тензора ГЭП,

Квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры может дать полезную информацию как о симметрии ближайшего окружения мёссбауэровских ядер (атомов), так и об электронной конфигурации и валентности атомов. Таким образом, квадратное смещение отражает

особенности как электронной, так и кристаллической структуры вещества.

При исследовании магнитоупорядоченных систем среди параметров мёссбауэровского спектра наиболее чувствительным к локальной неоднородности является сверхтонкое (эффективное) магнитное поле H_n . Его возникновение определяется как самим атомом, так и его окружением. Поле H_n можно представить в виде суперпозиции следующих вкладов:

(5)

Здесь H_{Fermi} - поле, обусловленное контактным взаимодействием Ферми локализованных на атоме s-электронов с ядром; H_L , H_S - поля, создаваемые орбитальным моментом L и спином S электронной оболочки данного атома, H_{dip} - вклад от диполь-дипольного взаимодействия ядра с окружающими атомами, H_c - вклад от контактного взаимодействия электронов проводимости с ядром; H_{Log} , H_{dem} - макроскопические лоренцевское и размагничивающие поля, соответственно.

Данные о сверхтонком магнитном поле H_n в магнитоупорядоченных системах могут дать информацию о локальных особенностях атомной, магнитной и электрической структурах исследуемого вещества.

2.4.4. Модельная расшифровка спектров.

Задача модельной расшифровки экспериментального спектра связана с поиском оптимальных значений физических параметров $\{a_i\}$, которые однозначно определяют огибающую спектра. Если эксперимент по эффекту Мёссбауэра проводится в геометрии поглощения и образец достаточно «тонкий», то огибающая спектра может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонент [20]:

$$N(\nu) = N_0(\nu) \cdot \sum_{k=1}^P W(\nu; I_k, \nu_k, \Gamma_k)$$

Здесь $N(v)$ – интенсивность счета γ -квантов при доплеровской скорости v движения источника относительно образца; $N_0(v)$ – интенсивность счета γ -квантов в отсутствие резонанса (базовая линия); p – число резонансных линий в спектре; $W(v; I_k, v_k, \Gamma_k)$ – линия резонансного поглощения; I_k, v_k, Γ_k – интенсивность (площадь), положение и ширина k -ой линии в спектре.

Существует ряд факторов, которые могут привести к изменению формы резонансной линии. При обработке и анализе мёссбауэровских спектров могут быть использованы следующие формы резонансной линии:

- функция Лоренца –

$$W_L(v) \sim \frac{1}{1+x^2};$$

- функция Гаусса –

$$W_G(v) \sim \exp(-x^2 \cdot \ln 2),$$

где $x = \frac{v - v_k}{\frac{\Gamma_k}{2}}$;

- функция псевдо-Фойгта –

$$W_{pV}(v) = (1-\alpha)W_L(v) + \alpha W_G(v),$$

где α – коэффициент смешения ($0 \leq \alpha \leq 1$).

В общем случае базовая линия не является постоянной, а зависит от доплеровской скорости v . При близком расположении источника и поглотителя возникает «геометрический» эффект, при котором форма базовой линии в первом приближении может быть описана параболой:

$$N_0(v) = N_0 + c(v - v_0)^2.$$

Здесь N_0 – интенсивность счета γ -квантов в отсутствие резонанса при нулевой скорости v_0 движения источника относительно поглотителя; c – степень кривизны параболы, определяемая геометрией проводимого эксперимента.

Обработка спектров проводилась с помощью модельной расшифровки парциальных спектров в программе SpectrRelax [24].

ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследования кинетики процессов образования сульфидов железа в различных условиях

Большая часть сульфидных минералов образуется из водных растворов в области низких и повышенных температур ($20^{\circ}\text{C} < t < 300^{\circ}\text{C}$). Характерной особенностью образования сульфидов железа в этих условиях является затрудненность процессов нуклеации наиболее термодинамически устойчивых фаз, таких как пирит и пирротин. Значительная часть природных сульфидов железа образуется не непосредственно из раствора, а скорее появляется в результате цепи самопроизвольных превращений фаз-предшественниц в процессе старения сульфидного осадка. В зависимости от различных условий возможны различные схемы образования сульфидов.

В данной работе проведены мёссбауэровские исследования нескольких серий образцов, полученных в процессе старения сульфидного осадка при различных условиях, таких как температура синтеза, концентрация сульфидной серы, рН раствора. Спектры измерялись при комнатной температуре в режиме постоянных ускорений.

Образцы серий №1 и №2 получены в процессе старения сульфидного осадка в щелочных условиях: для серии №1 рН 10.2 ± 0.6 , для серии №2 – рН 10.7 ± 0.3 . Синтез сульфидов проводится при температурах $t = 120^{\circ}\text{C}$ и $t = 140^{\circ}\text{C}$. Концентрация сульфидной серы для обеих серий была примерно одинакова и составила $pS = 10^{-2}\text{M}$. Исследуемые образцы подвергались старению от нескольких дней до нескольких лет.

Мёссбауэровские спектры синтезированных образцов серии №1 представлены на Рисунок 13.

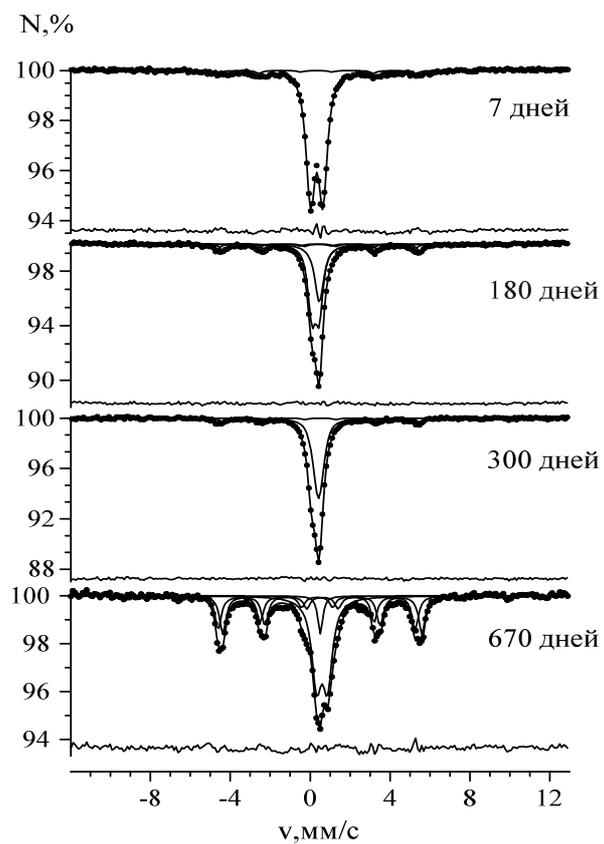


Рисунок 13. Мёссбауэровские спектры образцов серии №1

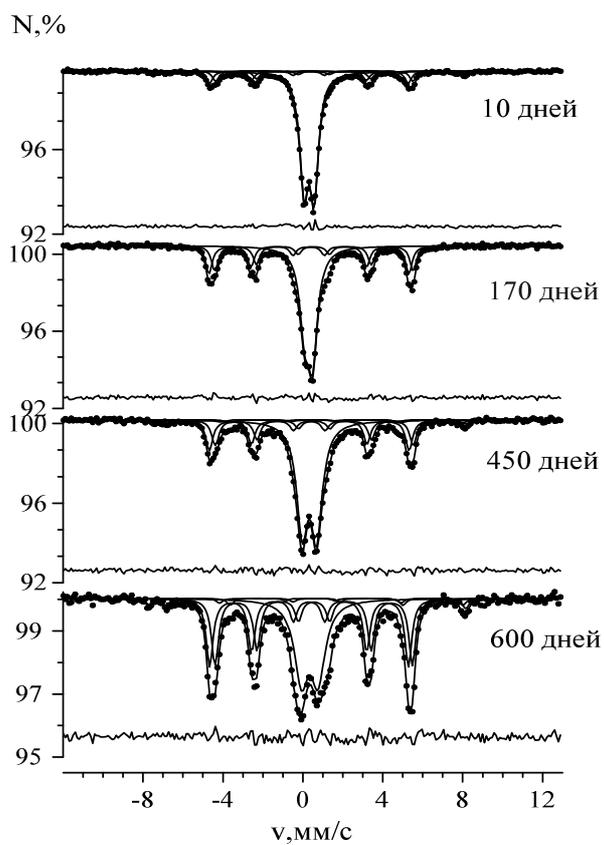


Рисунок 14. Мёссбауэровские спектры образцов серии №2

Мёссбауэровские спектры синтезированных образцов серии №2 представлены на Рисунке 14. При малых временах синтеза наблюдались фазы маккинавита, грейгита и магнетита.

Магнетит достаточно хорошо изучен, его мёссбауровский спектр при комнатной температуре представляет собой два секстета со сдвигами $\delta_1 = 0,272 \div 0,005$ мм/с, $\delta_2 = 0,668 \div 0,005$ мм/с, квадрупольным смещением компонент спектра $\varepsilon_1 = 0,00 \div 0,02$ мм/с, $\varepsilon_2 = 0,00 \div 0,02$ мм/с и величинами эффективных магнитных полей $H_{n1} = 492,34 \div 1,02$ и $H_{n2} = 461,1 \div 2,04$ [17].

В процессе старения происходило увеличение относительного содержания магнетита и уменьшение маккинавита, содержание грейгита при этом практически не менялось. Кроме того, в процессе старения наблюдалось увеличение размеров частиц синтезированного грейгита за счет уменьшения количества суперпарамагнитных частиц грейгита, поскольку уменьшалось отношение интенсивности дублета к интенсивности секстета, соответствующих ядрам ^{57}Fe в структуре грейгита.

С ростом температуры синтеза число суперпарамагнитных частиц грейгита уменьшалось.

Образцы серий №3 получены в процессе старения сульфидного осадка в условиях несколько ниже щелочных: рН 9.4 ± 0.6 , концентрация сульфидной серы составила $pS = 10^{-2}$ М. Синтез осуществлялся при температуре $t = 80^\circ\text{C}$.

По данным рентгенофазовых исследований основной фазой в образцах этой серии являлся маккинавит. Мёссбауэровские спектры синтезированных образцов серии №3 представлены на Рисунке 15.

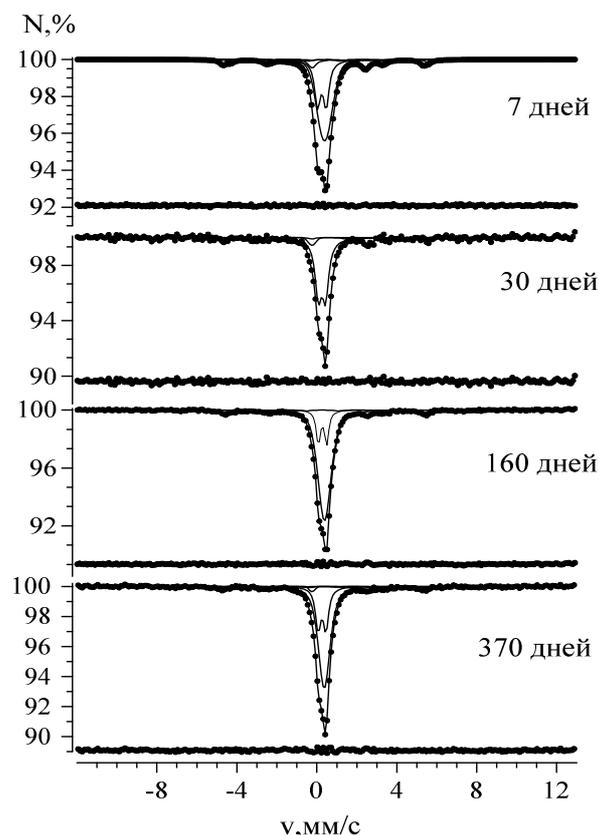


Рисунок 15. Мёссбауэровские спектры образцов серии №3

Для обработки спектров была использована модель, состоящая из двух секстетов и трех квадрупольных дублетов. Секстеты ($\delta_1 = 0,11 \div 0,34$ мм/с, $\varepsilon_2 = -0,06 \div 0,03$ мм/с, $H_{n1} = 310,5 - 316,6$; $\delta_2 = 0,46 \div 0,59$ мм/с, $\varepsilon_3 = 0,01 \div 0,04$ мм/с, $H_{n2} = 306,8 - 310,2$) соответствуют спектрам ядер ^{57}Fe в структуре грейгита. Квадрупольный дублет с параметрами $\delta = 0,25 \div 0,28$ мм/с, $\varepsilon = 0,18 \div 0,22$ мм/с может быть отнесен к мелким частицам грейгита, дублет ($\delta = 0,37 \div 0,45$ мм/с, $\varepsilon = 0 \div 0,1$ мм/с) – к маккинавиту. Третий дублет с параметрами $\delta = 1,1 \div 1,17$ мм/с, $\varepsilon = 1,34 \div 1,41$ мм/с относится к двухвалентным атомам железа, возможно, в структуре гидроксида железа. Относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующих полученным фазам, меняются не существенно с увеличением времени синтеза.

Образцы серий №4 получены в процессе старения сульфидного осадка в щелочных условиях: pH 10.2 ± 0.3 , концентрация сульфидной серы составила $pS = 10^{-2}$ М. Синтез проводился при температуре $t = 80^\circ\text{C}$.

По данным рентгенофазовых исследований образцы являются смесью грейгита и маккинавита. Мёссбауэровские спектры синтезированных образцов серии №3 представлены на Рисунке. 16.

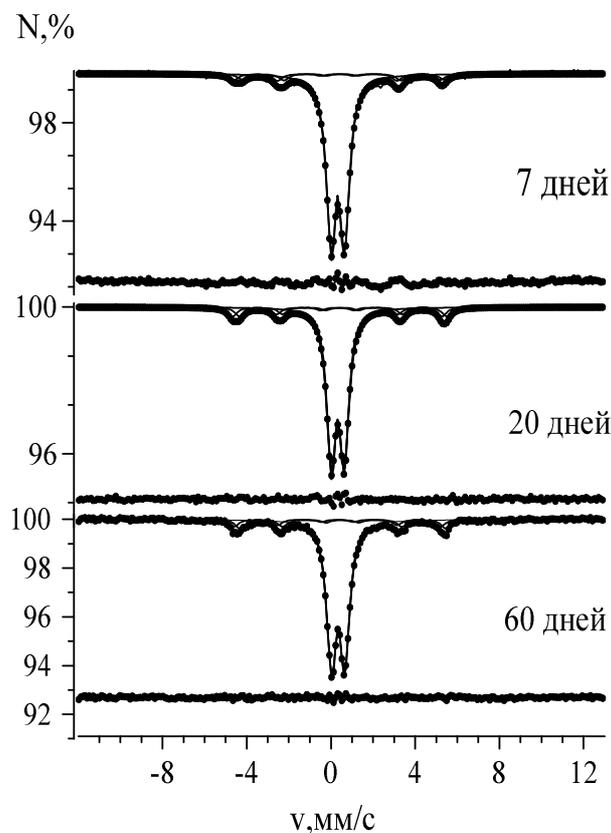


Рисунок 16. Мёссбауэровские спектры образцов серии №4

Для обработки спектров была использована модель, состоящая из двух секстетов и одного квадрупольных дублета. Секстеты ($\delta_1 = 0,3 \text{ мм/с}$, $\varepsilon_2 = 0,01 \text{ мм/с}$, $H_{n1} = 303,9-309,5$; $\delta_2 = 0,56 \text{ мм/с}$, $\varepsilon_3 = 0,13 \text{ мм/с}$, $H_{n2} = 297,4-303,2$) как и в случае предыдущей серии, соответствуют спектрам ядер ^{57}Fe в структуре грейгита. Квадрупольный дублет с параметрами $\delta = 0,32 \div 0,34 \text{ мм/с}$, $\varepsilon = 0,32 \text{ мм/с}$ может быть отнесен к мелким частицам грейгита и маккинавиту. В случае серии №4 наблюдается образование плохо сформированного маккинавита, его параметры отличаются от параметров парциального спектра маккинавита в случае серий 1, 2 и 3. Как и в предыдущей серии, относительное содержание фаз практически не изменяется с увеличением времени синтеза.

Образцы серий №5 получены в процессе старения сульфидного осадка в близконеutralных растворах и при высоких концентрациях сульфидной серы: рН 7.0 ± 0.5 , концентрация сульфидной серы составила $pS = 5 \cdot 10^{-2} M$. Синтез осуществлялся при комнатной температуре. В составе синтезированных образцов присутствуют, как показал рентгенофазовый анализ, грейгит, маккинавит, а также пирит. Мёссбауэровские спектры синтезированных образцов серии №3 представлены на Рисунке 17.

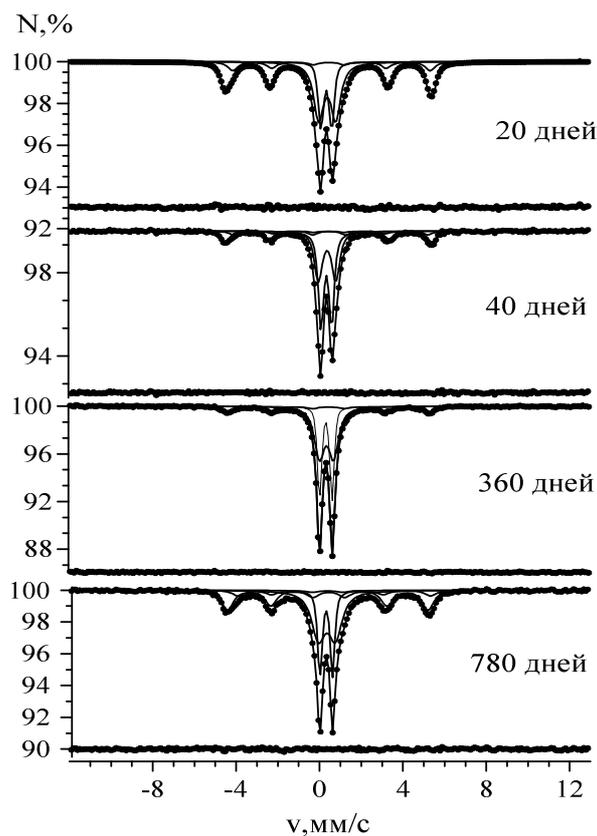


Рисунок 17. Мёссбауэровские спектры образцов серии №5

Анализ спектров показал, что при наименьшем и наибольшем временах синтеза содержание грейгита является максимальным. Кроме того, в случае данной серии образуется плохо сформированный маккинавит, близкий к исходному сульфидному осадку – гидротроилиту.

Таким образом, проведенные исследования показали, что различные условия приводят к различным результатам синтеза сульфидов в процессе старения сульфидного осадка. Так, с ростом температуры синтеза, кристаллическая структура образующегося маккинавита является лучше

сформированной. Конечным продуктом синтеза для всех исследованных серий не являлся пирит или марказит, как предполагалось в схеме Скунена и Барнса [11,12,13]. Увеличение температуры синтеза при прочих одинаковых условиях приводило к росту относительного содержания грейгита в процессе старения осадка, а также к увеличению размеров частиц синтезированного грейгита.

3.2. Исследования синтезированных образцов сульфидов железа

В данном исследовании было синтезировано два образца, содержащих сульфиды железа.

Как видно из Таблицы 2, относительное содержание атомов железа в образце №1 в два раза больше, чем в образце №2. Кроме того, в процессе синтеза образца №2 в реакционную смесь был добавлен сульфат магния $MgSO_4$.

Таблица 2. Соотношение прекурсоров для синтеза сульфидов железа

№ образца	Содержимое стержня	$FeSO_4$,мл	$MgSO_4$,мл	$NaOH$,мл
1	Al_2S_3	10	0	1
2	Al_2S_3	5	5	1

Для определения фазового состава полученных образцов был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы образцов №1 и №2 представлены на Рисунке 18 и Рисунке 19 соответственно. Проведенный рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал, что оба образца являются многофазными: в образце №1 содержится магнетит, пирротин, троилит и гематит; в образце №2 – пирротин, пирит и марказит.

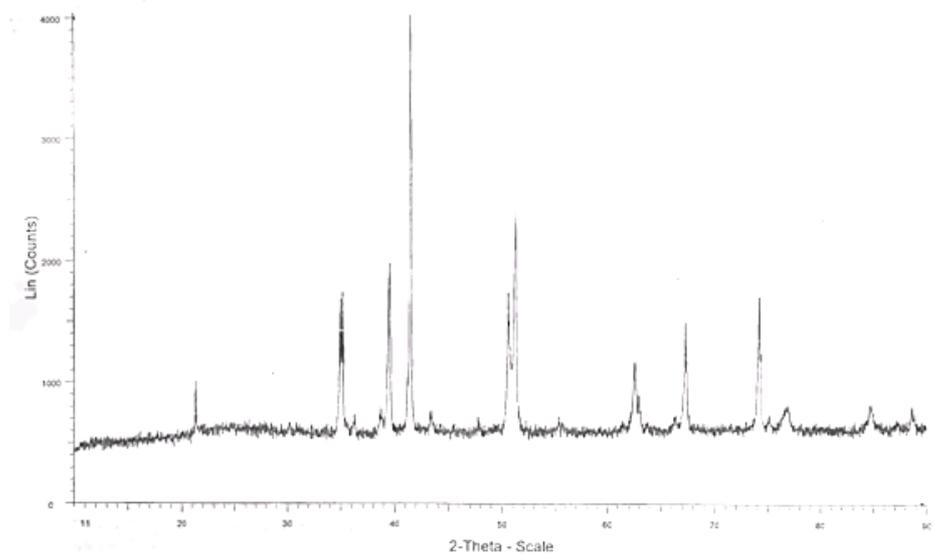


Рисунок 18. Рентгенограмма образца №1.

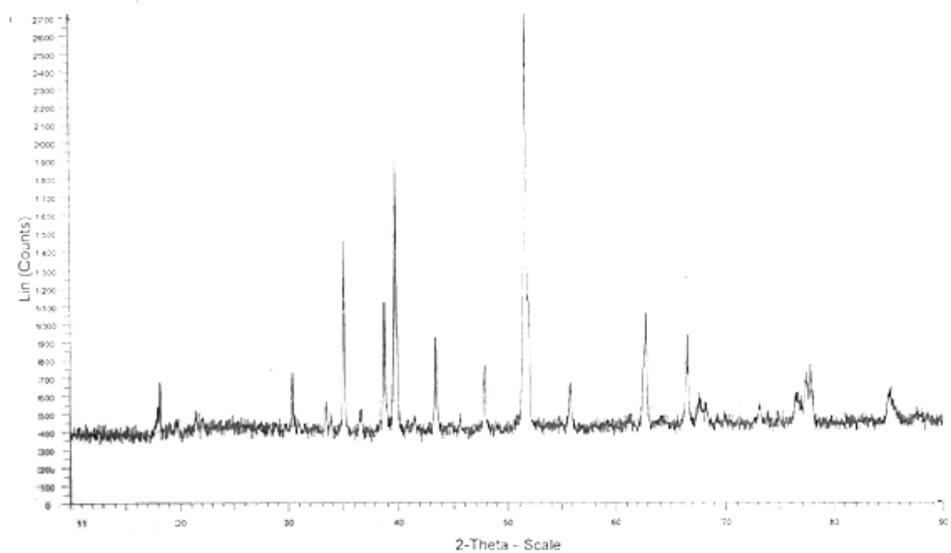


Рисунок 19. Рентгенограмма образца №2.

Для синтезированных образцов был проведен микрозондовый анализ. Результаты этого анализа представлены в Таблице 3 и Таблице 4 и на Рисунке 20 и Рисунке 21. Для каждой зоны, указанной на Рисунке 20, Рисунке 21, параметры представлены в Таблицах.

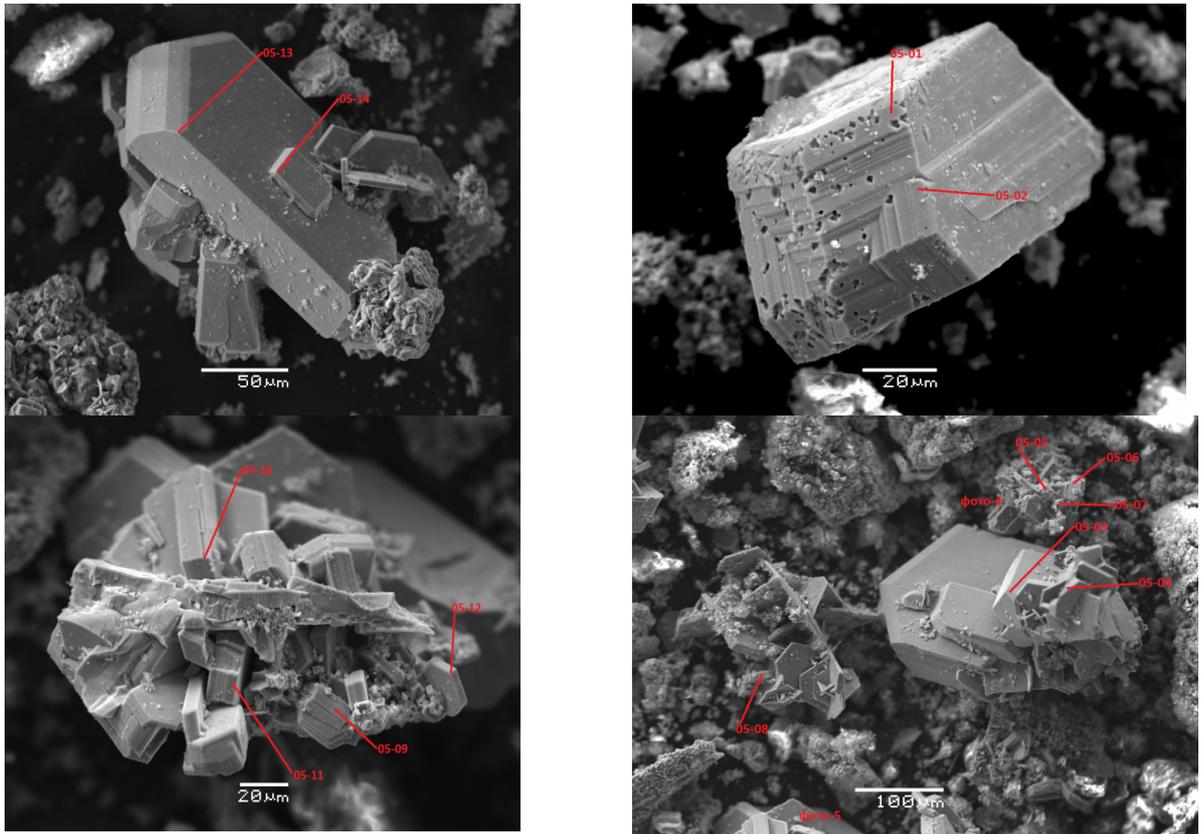


Рисунок 20. Изображения микронзондового сканирования образца №1

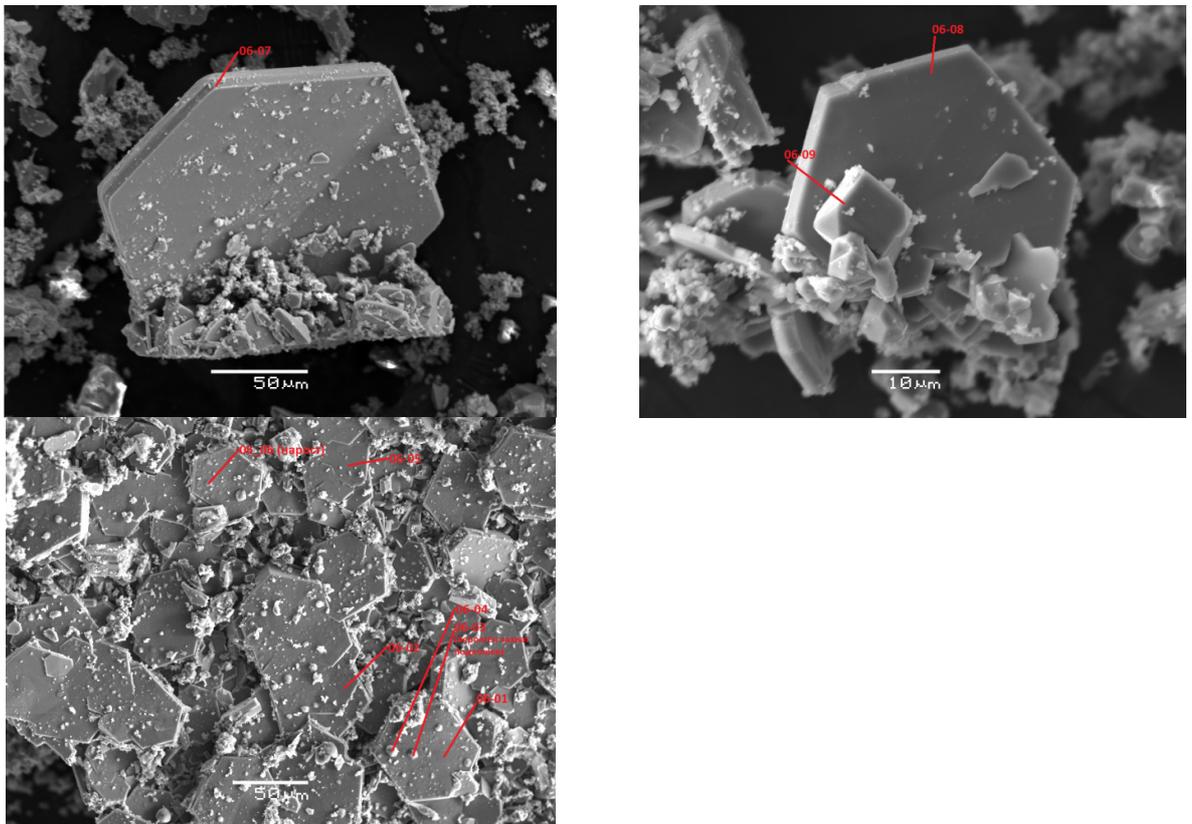


Рисунок 21. Изображения микронзондового сканирования образца №2

Проведенный анализ показал, что в образце №1 относительная доля атомов железа варьируется в пределах 42.7 ÷ 50.2 at.%, доля атомов серы – 40.54 ÷ 52.68 at.%, доля атомов кислорода – 0.38 ÷ 12.96 at.%.

Для образца №2 относительная доля атомов железа составляет 8,12÷48,54 at.%, доля атомов серы-13,4÷63,58 at.%, а атомов кислорода-1,12÷73,58 at.%. Анализ показал, что атомы магния практически не вошли в структуру полученных в результате синтеза фаз, составляющих образец №2, однако при добавлении магния относительно содержание сульфидов увеличилось.

Таблица 3. Результаты микронзондирования для образца №1

	атомные %						
	O	Mg	Al	Si	S	Fe	Se
05_01	3,67	0,07	0,07	0,17	50,23	45,81	-0,03
05_02	2,36	0,01	0,03	0,12	51,03	46,42	0,04
05_03	6,53	0,19	0,04	0,18	47,57	45,47	0,01
05_04	8,27	0,2	0,05	0,68	40,54	50,2	0,07
05_05	0,75	0,05	0,03	0,12	51,48	47,53	0,03
05_06	1,73	0,07	0,08	0,16	52,68	45,35	-0,06
05_07	2,94	0,11	0,03	0,25	50,09	46,5	0,07
05_08	0,76	0,07	0,08	0,14	51,47	47,52	0,04
05_09	2,52	-0,02	0,09	0,09	49,58	47,74	0
05_10	7,41	0,08	0,06	0,18	48,38	43,96	-0,06
05_11	2,75	0,06	0,02	0,09	49,84	47,18	0,07
05_12	8,13	0,23	0,07	0,42	46,09	45,12	-0,06
05_13	9,06	0,15	0,07	0,32	47,63	42,8	-0,04
05_14	12,96	0,48	0,11	0,61	43,13	42,7	0
05_15	0,38	-0,04	0,06	0,09	52,41	47,08	0,03
05_16	1,64	0,01	0,11	0,08	52,19	45,96	0,02

Таблица 4. Результаты микрозондирования для образца №2

	атомные %					
	O	Mg	Al	Si	S	Fe
06_01	-1,12	0	0,09	0,04	53,91	47,07
06_02	-0,31	0,04	0,02	0,1	52,07	48,08
06_03	73,58	4,84	0,03	0,02	13,4	8,13
06_04	64,56	3,97	0,01	0,06	19,71	11,69
06_05	0,26	0,06	0,05	0,1	52,3	47,24
06_06	55,15	2,9	0,02	0,02	22,99	18,92
06_07	3,76	0,03	0,08	0,09	52,42	43,62
06_08	0,5	0,05	0,04	0,1	50,77	48,54
06_09	3,13	0,1	0,02	0,04	63,58	33,14

Для дальнейшего анализа фазового состава синтезированных образцов были проведены мёссбауэровские исследования при комнатной температуре. На Рисунке 22 и Рисунке 23 представлены мёссбауэровские спектры образцов №1 и №2 соответственно. Поскольку оба образца являются многофазными, мёссбауэровские спектры представляют собой комбинацию большого числа парциальных спектров.

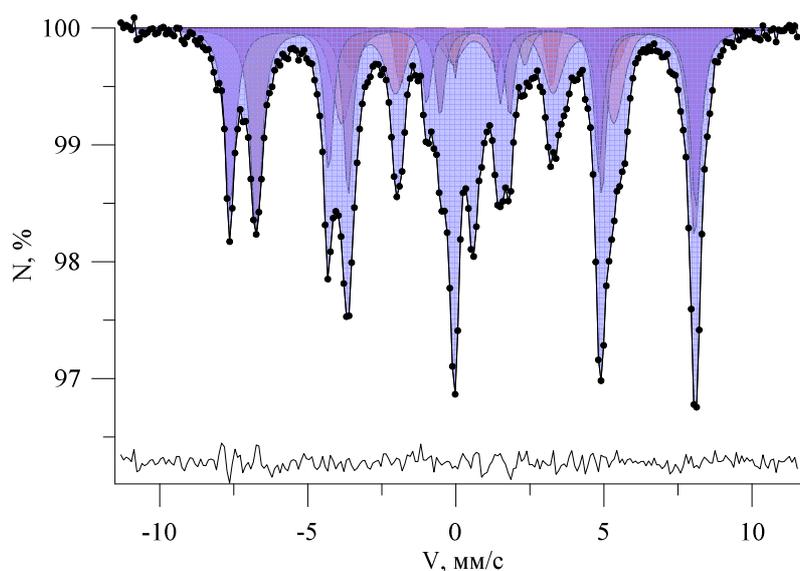


Рисунок 22. Мёссбауэровский спектр образца №1

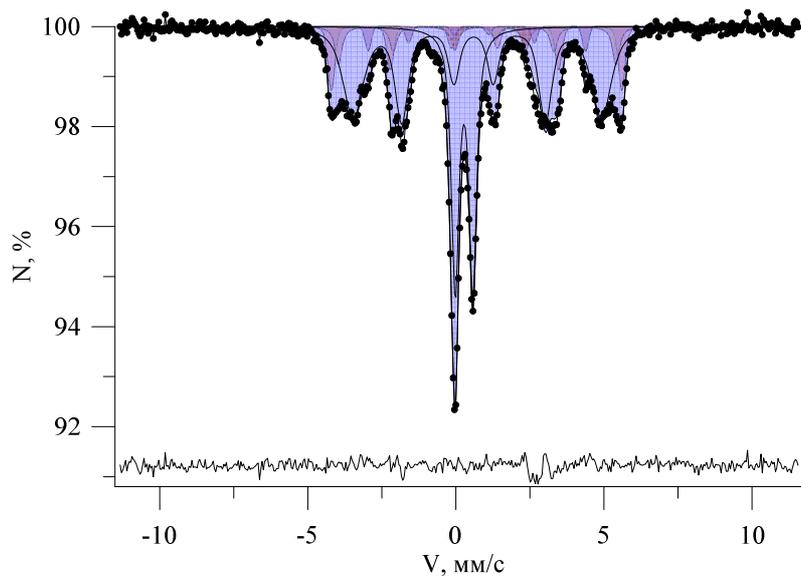


Рисунок 23. Мёссбауэровский спектр образца №2

Обработка спектра образца №1 осуществлялась с помощью модельной расшифровки с использованием следующей модели: два квадрупольных дублета и семь секстетов. Результаты обработки спектра показаны в Таблице 5.

Таблица 5. Результаты обработки мёссбауэровского спектра образца №1

Парциальный спектр	I, %	δ , мм/с	ϵ , мм/с	H_n , кЭ
1	24.2±0.5	0.252±0.005	-0.01±0.005	487.7±0.5
2	28.3±0.5	0.658±0.004	0.010±0.004	458.8±0.4
3	19.3±2.1	0.683±0.014	0.061±0.015	284.76±1.7
4	6.8±1.8	0.785±0.026	0.109±0.029	273.39±1.30
5	2.5±0.8	0.339±0.06	-0.445±0.06	301.86±2.00
6	2.7±1.1	0.787±0.017	0.118±0.014	313.2±1.0
7	0.7±0.3	0.329±0.033	0.134±0.033	517.13±1.80
8	2.6±0.4	1.129±0.5	1.203±0.5	
9	12.97±0.32	0.264±0.09	0.343±0.09	

Секстеты №1, 2 соответствуют фазе магнетита с общей интенсивностью 52,5%. Секстеты №3, 4, 5, 6 относятся к фазе пирротита с интенсивностью 33,48%. Квадрупольный дублет №8 с относительной интенсивностью ~13,0% относится к атомам Fe^{2+} в структуре пирита или марказита. Дублет №9 соответствует атомам Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии, по-видимому, в кислородном окружении. Возможно, этот дублет связан с формированием бруситового слоя $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Распределение относительных интенсивностей парциальных спектров, соответствующих различным фазам показано на Рисунке 24.

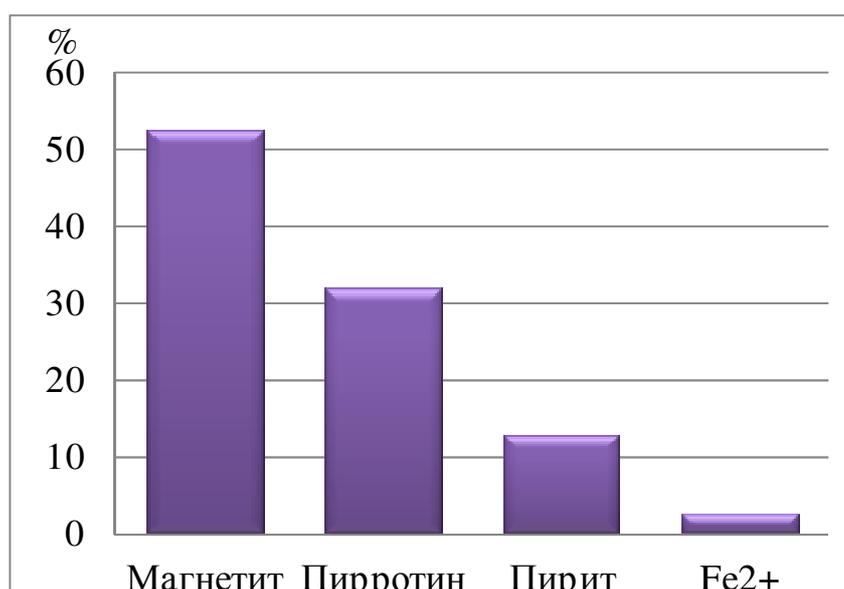


Рисунок 24. Относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующие различным фазам для образца №1

Для обработки спектров образца №2 использовалась модель, содержащая четыре секстета и два дублета. Результаты обработки показаны в Таблице 6.

Таблица 6. Результаты обработки мёссбауэровского спектра образца №2

	I, %	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Hn, кЭ
1	10.0±1.5	0.66±0.003	0.036±0.003	304.1±0.05
2	7.6±2.1	0.660±0.006	0.062±0.006	290.38±1.00
3	2.9±1.3	0.619±0.008	0.090±0.008	227.54±0.50
4	48.9±2.6	0.659±0.003	0.061±0.003	259.75±0.60
5	27.86±0.3	0.275±0.001	0.2989±0.0011	
6	2.7±0.4	1.016	1.023	

Секстетам №1, 2, 3, 4 соответствует фаза пирротина с общей интенсивностью 69,4%. Квадрупольный дублет №5 с интенсивностью 27,86% соответствует фазе пирита или марказита. Дублет №6 относится к атомам Fe²⁺.

Распределение относительных интенсивностей парциальных спектров образца №2, соответствующих различным фазам показано на Рисунке 25.

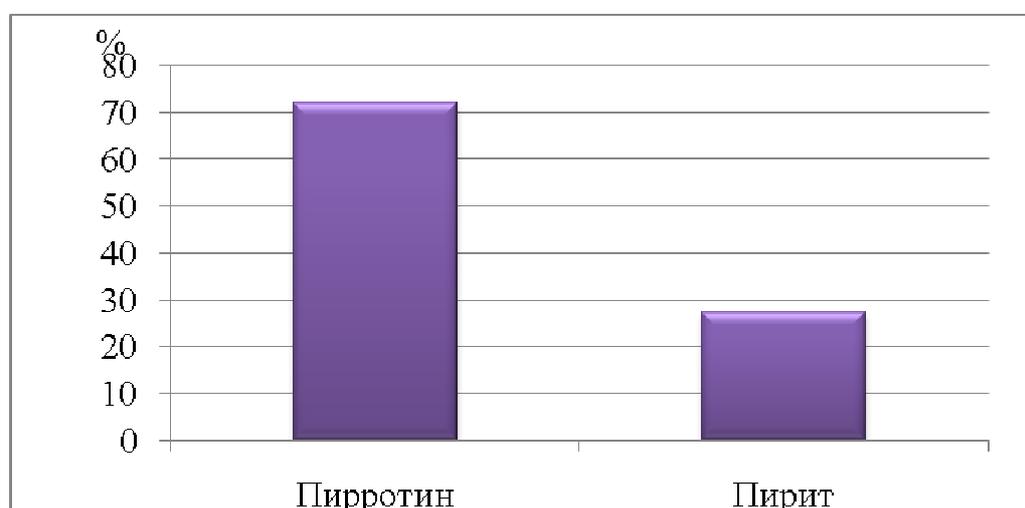


Рисунок 25. Относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующие различным фазам для образца №2.

Таким образом, в результате проведенного синтеза были получены многофазные образцы. Было установлено, что образцы содержат такие сульфиды железа, как пирротин и пирит. Относительное содержание сульфидов железа в образцах было существенно больше в случае добавления

сульфата магния $MgSO_4$ в реакционную смесь. Кроме того, в этом случае не наблюдалось формирование магнетита.

3.3. Исследования синтезированных образцов селенидов железа

В данной работе также было приготовлено и исследовано два образца, содержащих селениды железа. Из Таблицы 7 можно заметить, что образец №3 отличается большим содержанием железа, чем образец №4. В образец №4 помимо сульфата железа был также добавлен сульфат магния.

Таблица 7. Соотношение прекурсоров для синтеза селенидов железа.

№ образца	Содержимое стержня	$FeSO_4$,мл	$MgSO_4$,мл	$NaOH$,мл
3	Al_2Se_3	10	0	1
4	Al_2Se_3	5	5	1

Так же, как и для образцов №1, 2, для определения фазового состава для образцов №3, 4 использовался метод рентгенофазового анализа. Рентгенограммы образцов №3, 4 представлены на Рисунке 26 и Рисунке 27 соответственно. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что образцы являются многофазовыми. Образец №3 состоит из $FeSe_2$, гематита, пирротина и $FeSe$. Образец №4 состоит из $FeSe$, $FeSe_2$ и магнетита.

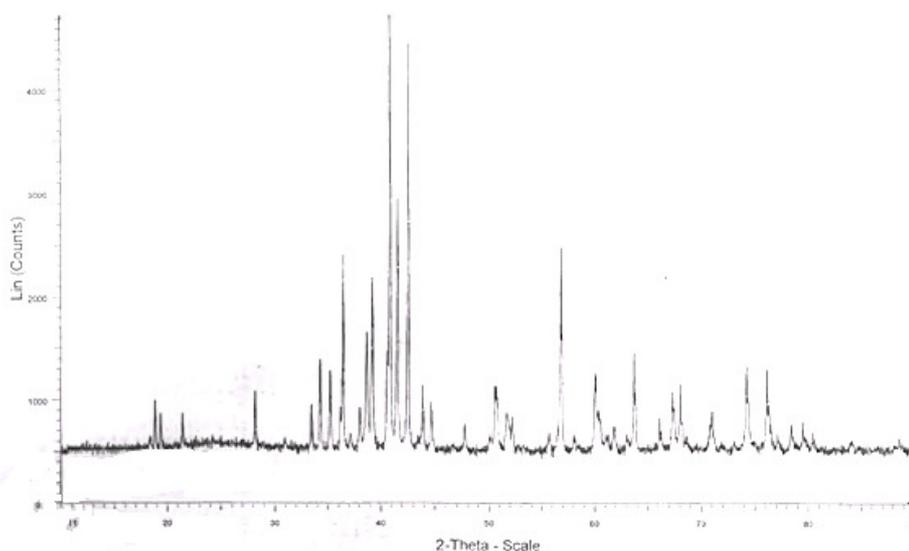


Рисунок 26. Рентгенограмма для образца №3

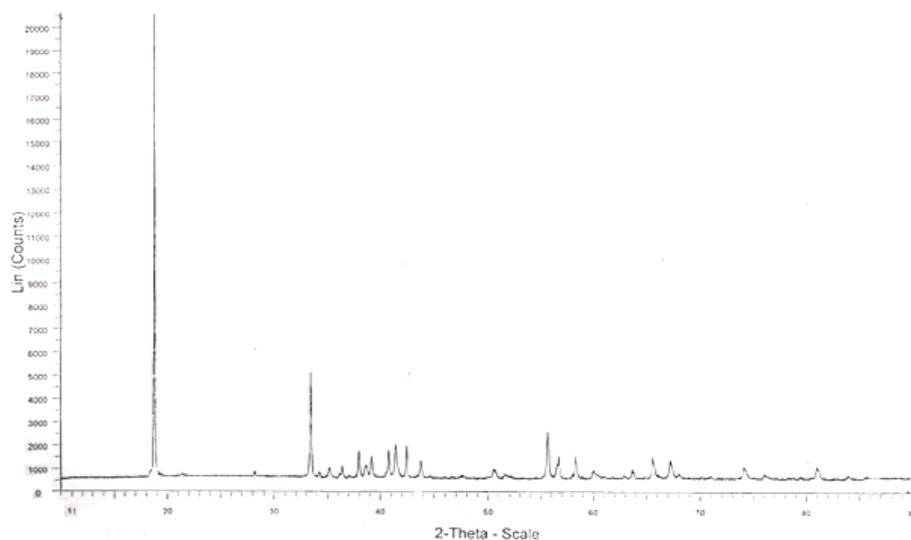


Рисунок 27. Рентгенограмма для образца №4

Результаты проведенного микронзондового анализа синтезированных образцов представлены в Таблицах 8, 9, а также на Рисунке 28 и Рисунке 29. Каждая из отмеченных на Рисунке 27 и Рисунке 28 зон соответствует Таблице 8 и Таблице 9.

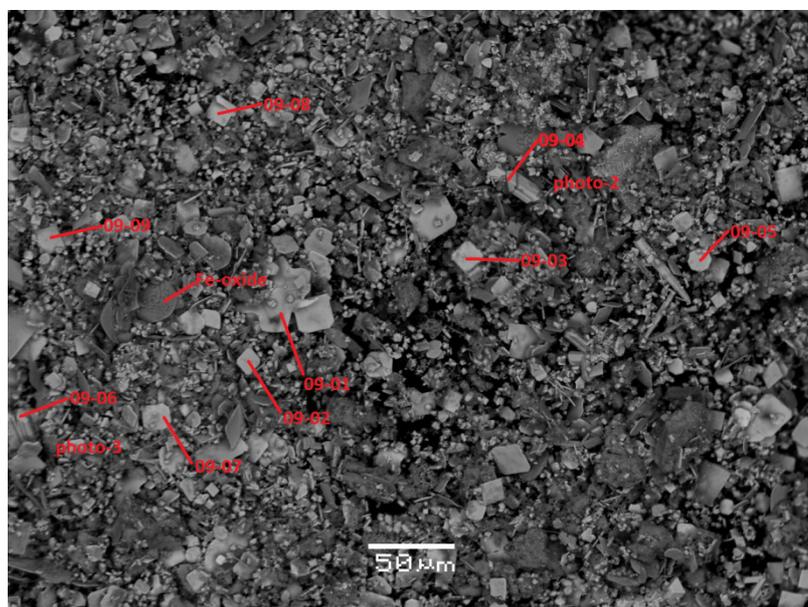


Рисунок 28. Изображения микронзондового сканирования образца №3.

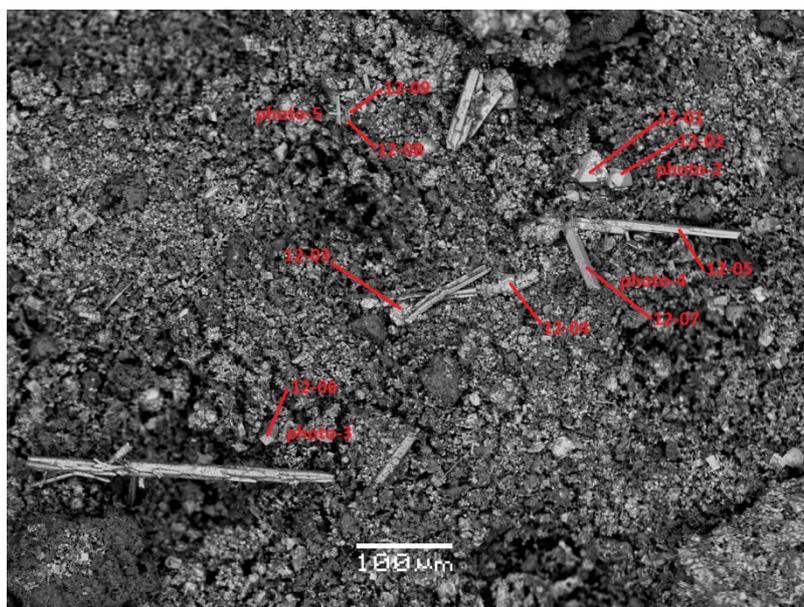


Рисунок 29. Изображения микрозондового сканирования образца №4.

Проведенный анализ показал, что в образце №3 относительная доля атомов железа варьируется в пределах 26.62 ÷ 44.32 at.%, доля атомов селена – 30.15 ÷ 60.10 at.%, доля атомов кислорода – 7.14 ÷ 30.22 at.%.

Для образца №4, который содержит магний, относительная доля атомов железа составляет 30.39÷37.41 at.%, доля атомов селена-48.24÷64.45 at.%, а атомов кислорода-3.41÷13.99 at.%

Таблица 8. Результаты микрозондового анализа для образца №3.

	атомные %					
	O	Mg	Si	S	Fe	Se
09_01	23,16	0,09	0,28	0,09	40,48	35,9
09_02	30,22	-0,02	0,35	0,09	35,54	33,81
09_03	30,09	0,06	0,33	0,12	35,96	33,44
09_04	19,75	0,12	0,18	1,36	28,62	49,97
09_05	12	0,03	0,17	0,04	44,32	43,44
09_06	7,14	0,06	0,05	0,03	32,63	60,1
09_07	19,11	0,03	0,21	0,08	41,5	39,07
09_08	19,69	0,02	0,3	0,13	40,9	38,97
09_09	27,69	-0,07	0,4	0,17	39,66	32,15

Таблица 9. Результаты микрозондового анализа для образца №4.

	атомные %					
	O	Mg	Si	S	Fe	Se
12_01	3,41	0,07	0	0,04	33,02	63,45
12_02	4,81	0,1	-0,02	0,07	32,72	62,31
12_03	10,73	0,07	-0,03	0,19	32,15	56,9
12_04	5,61	0,19	0,04	0,25	32,65	61,26
12_05	4,6	0,08	-0,03	0,06	33,25	62,04
12_06	13,92	0,15	0,24	0,05	37,41	48,24
12_07	13,99	0,12	0,08	0,07	30,39	55,34
12_08	7,48	0,14	0,02	0,05	32,2	60,11
12_09	8,65	0,12	0,02	0,02	31,88	59,31

Для анализа фазового состава были проведены мёссбауэровские исследования синтезированных образцов. Мёссбауэровские спектры для образцов №3, 4 представлены на Рисунке 30 и Рисунке 31 соответственно. Так как получившиеся образцы являются многофазными, то в качестве модели обработки использовался набор секстетов и дублетов. Параметры спектров представлены в Таблицах 10, 11.

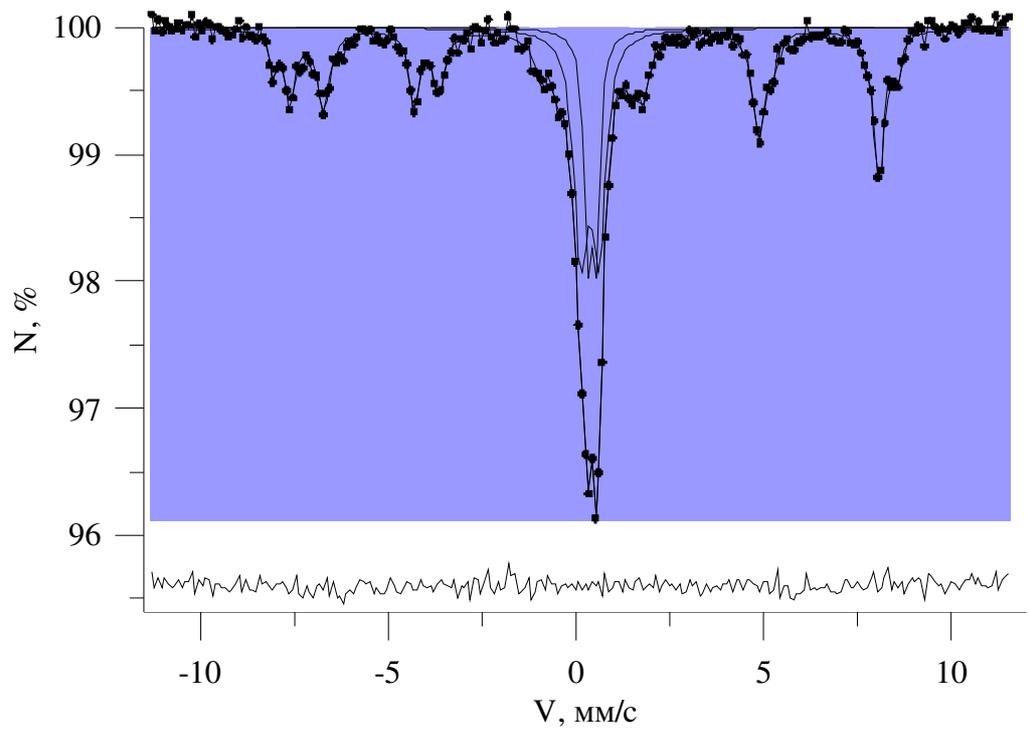


Рисунок 30. Мёссбауэровский спектр образца №3

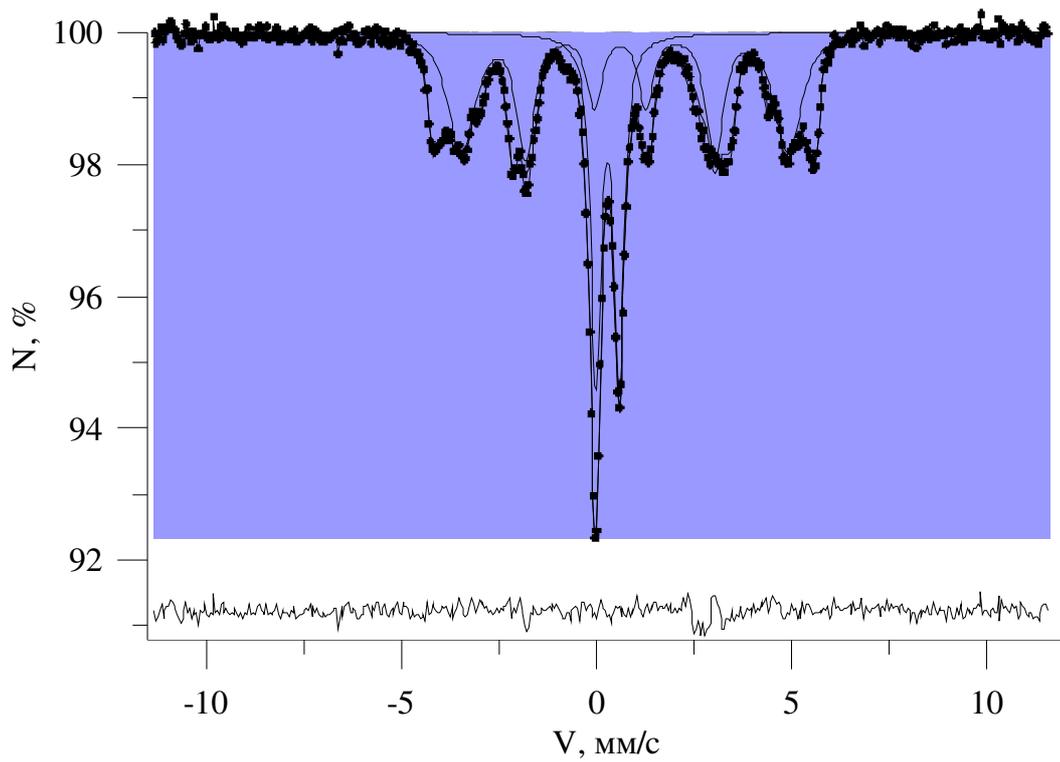


Рисунок 31. Мёссбауэровский спектр образца №4

Таблица 10. Параметры парциальных спектров для образца №3

	I, %	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Hn, кЭ
1	19.4±1.3	0.244±0.017	-0.016±0.013	486.83±1.50
2	22.5±0.9	0.657±0.015	0.013±0.011	458.85±1.30
3	5.3±1.5	0.345±0.014	-0.104±0.014	515.92±1.00
4	31.0±3.1	0.366±0.007	0.246±0.020	
5	17.0±2.2	0.423±0.008	0.116±0.005	
6	4.9±2.4	0.733±0.140	0.861±0.090	

Для образца №3 парциальные спектры №1, 2 являются секстетамы с общей интенсивностью 43,9% и описывают фазу магнетита. Секстет №3 с интенсивностью 5,3% относится к гематиту. Квадрупольные дублеты № 4, 6 описывают смешанную фазу FeSe+FeSe_{2-x}. Квадрупольный дублет №5 соответствует двухвалентным атомам железа и описывает фазу маккинавита.

Распределение относительных интенсивностей парциальных спектров образца №3, соответствующее различным фазам показано на Рисунке 32.

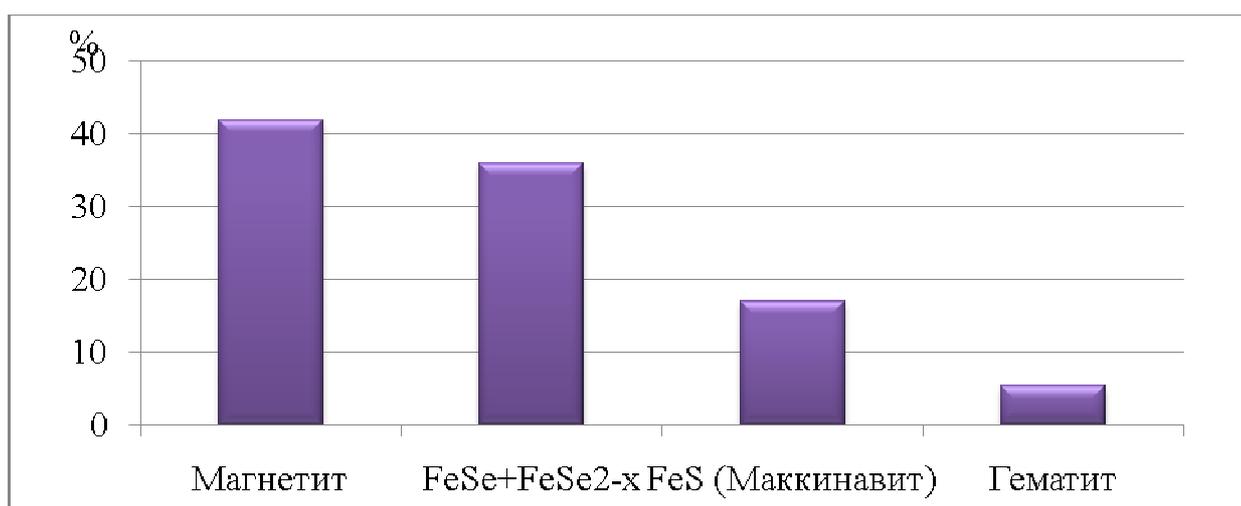


Рисунок 32. Относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующие различным фазам для образца №3

Таблица 11. Параметры парциальных спектров для образца №4

	I, %	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Hn, кЭ
1	23.0±0.7	0.231±0.006	-0.022±0.006	487.66±0.55
2	29.6±0.8	0.678±0.006	0.022±0.005	461.98±0.50
3	38.2±0.9	0.364±0.001	0.290±0.001	
4	9.3±1.0	0.642±0.025	0.915±0.0228	

В образце №4 парциальные спектры №1, 2 с общей интенсивностью 52,6% описывают фазу магнетита. Квадрупольные дублеты №3, 4 относятся к смешанной фазе FeSe+FeSe_{2-x}. Распределение относительных интенсивностей парциальных спектров образца №3, соответствующее различным фазам показано на Рисунке 33.

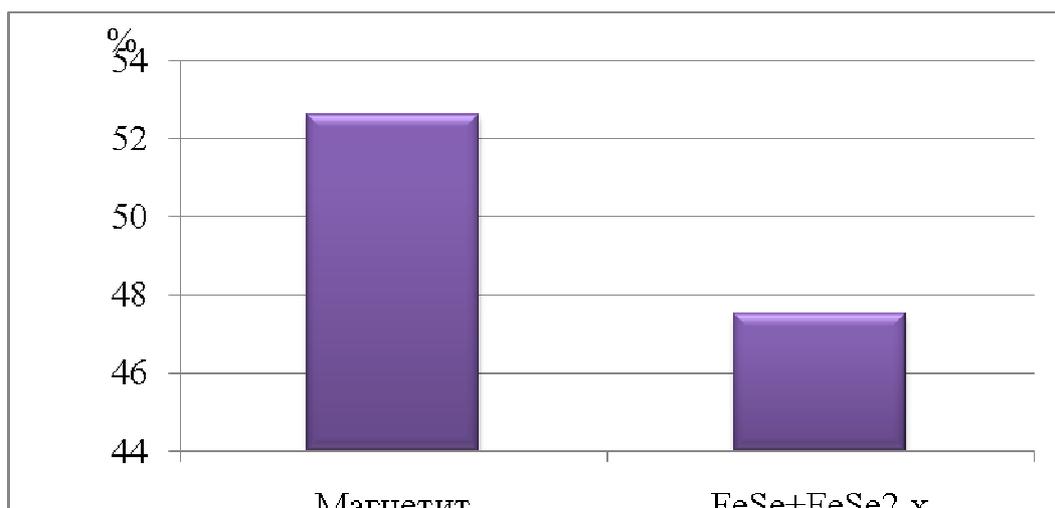


Рисунок 33. Относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующие различным фазам для образца №4

Таким образом, в результате проведенного синтеза были получены многофазные образцы. Было установлено, что образцы помимо селенидов железа содержат магнетит, гематит, маккинавит. Относительное содержание селенидов железа в образцах было существенно больше в случае добавления сульфата магния MgSO₄ в реакционную смесь. Кроме того, в этом случае не наблюдалось формирование гематита и маккинавита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методами мёссбауэровской спектроскопии проведены исследования различных вариантов гидротермального синтеза сульфидов и селенидов железа. В результате проведенных исследований получены следующие результаты.

1. В случае использования на начальных этапах синтеза аморфного гидратированного моносulfида железа в качестве прекурсора установлено, что при температурах синтеза от 20°C до 140°C из сульфидных минералов образуются только грейгит и маккиновит, при этом:

а) увеличение времени синтеза, а так же повышение температуры синтеза от 120°C до 140°C приводит к увеличению относительного содержания грейгита;

б) при температуре синтеза ниже 80°C образуется плохо сформированный маккинавит, при температурах 120°C и 140°C степень его раскристаллизованности повышается.

2. В случае использования на начальных этапах синтеза в качестве прекурсора сульфида алюминия Al_2S_3 установлено, что:

а) основными фазами, которые образуются в процессе синтеза, являются магнетит, пирротин и пирит;

б) относительное содержание сульфидов железа возрастает при добавлении сульфата магния в реакционную смесь.

3. В случае использования на начальных этапах синтеза в качестве прекурсора селенида алюминия Al_2Se_3 установлено, что:

а) основными фазами, которые образуются в процессе синтеза, являются магнетит, маккинавит, гематит и смешанная фаза селенидов железа $FeSe+FeSe_{2-x}$.

б) при добавлении в реакционную смесь магния относительное содержание селенидов железа возрастает от 37,5ат.% до 47ат.%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sun L. et al. Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides //Nature. – 2012. – Vol. 483. – №. 7387. – pp. 67-69.
2. Д.Воган, Дж.Крейг и др. Химия сульфидных минералов.- М.:Мир, 1981.
3. Bullett D. W. Electronic structure of 3d pyrite-and marcasite-type sulphides //Journal of Physics C: solid state physics. – 1982. – Vol. 15. – №. 30. – pp. 6163.
4. Boursiquot S. et al. The dry oxidation of tetragonal FeS_{1-x} mackinawite //Physics and Chemistry of Minerals. – 2001. – Vol. 28. – №. 9. – pp. 600-611.
5. Buerger M. J. The crystal structure of cubanite //American Mineralogist. – 1947. – Vol. 32. – №. 7-8. – pp. 415-425.
6. Wuensch B. J. Determination, relationships, and classification of sulfide mineral structures //Mineralogical Society of America Short Course Notes. – 1974. – Vol. 1. – pp. W1-W20.
7. Laves F. Theory of alloy phases //American Society for Metals, Cleveland, OH. – 1956. – pp. 124.
8. Bertaut E. F. Structure de FeS stoichiometrique //Bull Soc Franc Minéralogie et Cristallographie. – 1956. – Vol. 79. – pp. 276-292.
9. Berner R. A. Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California //Marine Geology. – 1964. – Vol. 1. – №. 2. – pp. 117-140.
10. Murowchick J. B., Barnes H. L. Marcasite precipitation from hydrothermal solutions //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1986. – Vol. 50. – №. 12. – pp. 2615-2629.
11. Schoonen M. A. A., Barnes H. L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS₂ below 100 C //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – Vol. 55. – №. 6. – pp. 1495-1504.

- 12.Schoonen M. A. A., Barnes H. L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100 C //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – Vol. 55. – №. 6. – pp. 1505-1514.
- 13.Schoonen M. A. A., Barnes H. L. Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – Vol. 55. – №. 12. – pp. 3491-3504.
- 14.Mizuguchi Y. et al. Mössbauer studies on FeSe and FeTe //Physica C: Superconductivity. – 2010. – Vol. 470. – pp. S338-S339.
- 15.Mizuguchi Y., Takano Y. A review of Fe-chalcogenide superconductors: the simplest Fe-based superconductor //arXiv preprint arXiv:1003.2696. – 2010.
- 16.Mössbauer mineral handbook. – North Carolina, USA : Mössbauer Effect Data Center, 1998. – pp. 314-366.
- 17.Русаков В.С., Чистякова Н.И., Козеренко С.В., Фадеев В.В. Мёссбауэровские исследования макинавита и точилинита // Вестник Московского университета. Физика. Астрономия. 1998. 3. с. 43.
- 18.Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Kozerenko S.V., Fadeev V.V. // Synthesis of iron sulfides: A Mössbauer study // Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy. 2002. II. 94. PP. 261-270.
- 19.Vandenberghe R. E. et al. Mössbauer effect study of natural greigite //Hyperfine Interactions. – 1992. – Vol. 68. – №. 1-4. – pp. 319-322.
- 20.Королев Д. Ф., Козеренко С.В. И Докл. АН СССР. 1965. Т.165. № 6. с. 1402.
- 21.Козеренко С. В. II Геохимия гидротермального рудообразования. Сб. под ред. В.Л. Барсукова. М.: Наука, 1971. С. 135.
- 22.Вертхейм Г. Эффект Мёссбауэра., перевод с английского А.М.Афанасьева. // М.: Мир, 1966.
- 23.Русаков В. С. Физические основы мёссбауэровской спектроскопии. Сущность эффекта Мёссбауэра., // М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2006. 24.

24. M.E. Matsnev and V.S. Rusakov. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting AIP_Conference Proceedings, 1489 (2012), pp.178-185
25. Русаков В. С. // Физические основы мёссбауэровской спектроскопии. Основы мёссбауэровского эксперимента. , М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2006.

В заключение хочу выразить огромную благодарность своему научному руководителю кандидату физико-математических наук доценту Чистяковой Наталии Игоревне за помощь, поддержку и внимательное отношение во время написания работы. Также хочу поблагодарить профессора доктора физико-математических наук Русакова Вячеслава Серафимовича за обсуждение полученных результатов, ценные советы и замечания, а так же за проявленное внимание.

Благодарю сотрудника Геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова кандидата геолого-минералогических наук доцента кафедры геохимии геологического факультета МГУ Бычкова Андрея Юрьевича за помощь в проведении синтеза образцов и консультации на протяжении работы.