

УДК 359.213

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА СМАЙТИТА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

М. П. ПУЛАТОВ

Институт прикладных проблем физики АН АрмССР

(Поступила в редакцию 14 марта 1986 г.)

Методом гамма-резонансной спектроскопии установлено, что при температуре 658 К смайтит распадается на пирит и пирротин.

Процесс распада веществ — возникновения в них новых фаз или компонент при нагревании — исследован самыми разнообразными способами. Однако определение структуры и фазы многих минералов известными физико-химическими методами, в том числе рентгеноструктурным анализом, является весьма сложной задачей. Когда продукты распада, образующие отдельные твердые растворы, одинаковы по химическому составу и близки по структуре к исходному веществу, мёссбауэровская спектроскопия может быть эффективным методом их исследования [1].

В настоящей работе методом гамма-резонансной спектроскопии исследован смайтит и продукты его распада в интервале температур от 80 до 680 К. Для проверки полученных результатов были проведены рентгеноструктурный анализ и ряд вспомогательных измерений параметров образцов.

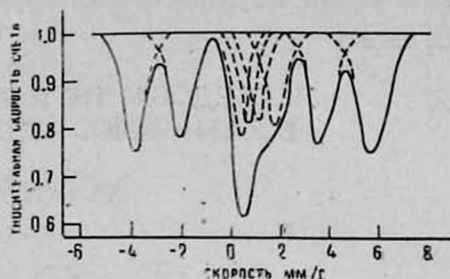
Симметрия смайтита (Fe_3S_4) — тригональная, пространственная группа — $D_{3d}^5 - R_{3m}$. Атомы железа в смайтите занимают $3/4$ октаэдров пустот, каждый четвертый слой октаэдров пустует и смещен [2]. В дальнейшем методом гамма-резонансной спектроскопии было установлено, что регулярность чередования пустых и заполненных слоев в смайтите такова, что в пустых слоях оказываются заполненные октаэдры, окруженные со всех сторон пустотами [3]. Известно также [4], что температура распада смайтита приблизительно составляет 658 К.

Нами был исследован порошок смайтита, полученного из керченского месторождения. Спектры снимались на спектрометре электродинамического типа. Источником резонансных гамма-квантов служил Co^{57} в матрице хрома с активностью 50 мКюри. Измерения проводились при температурах 80, 300, 658 и 680 К. С помощью электронного терморегулятора заданная температура печи поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Характерный гамма-резонансный спектр поглощения смайтита, состоящий из секстета и дублета, а также их параметры приведены на рисунке и в табл. 1. Как видно из таблицы, с повышением температуры от 80 до 300 К значения химических сдвигов как в секстете, так и в дублете, умень-

шаются. По-видимому это можно объяснить потерей серы из образца при его нагреве. Химический анализ резко замороженного смайтита действительно показал, что нехватка серы после нагрева составляет 5%. Вероятно с повышением температуры увеличивается частота перескока ионов серы

Характерный мёссбауэровский спектр поглощения смайтита при 80 К.



на вакансии и поэтому вокруг ионов железа повышается локальная симметрия. Из значений полученных параметров следует, что время пребывания иона серы в определенном узле при 80 К должно быть больше, чем время жизни ядер железа в возбужденном состоянии, а при 300 К — наоборот, меньше. С целью установления этого была измерена вакансионная проводимость образца при указанных температурах. Частоты перескоков ионов серы оказались соответственно порядка 10^4 и 10^7 с $^{-1}$, что подтверждает сделанное выше предположение.

Таблица 1

Мёссбауэровские параметры смайтита в зависимости от температуры

№	Форма линии	Температура (К)	Химический сдвиг δ (мм/с)	Квадрупольное расщепление ΔE (мм/с)	Ширина линии спектра 2Γ (мм/с)	Магнитное поле на резонансн. ядре $H_{\text{эфф}}$ (кЭ)
1	Секстет	80	$0,87 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,02$	295 ± 5
2		300	$0,81 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,02$	295 ± 5
3		658	$0,86 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$	305 ± 5
4		80	$0,87 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,02$	305 ± 5
5		680	$0,86 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$	305 ± 5
6		80	$0,89 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$	305 ± 5
7	Дублет	80	$0,65 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$	—
8		300	$0,59 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,02$	—
9		658	$0,64 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,02$	—
10		80	$0,65 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,02$	—
11		680	$0,64 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,02$	—
12		80	$0,67 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$	—

В дальнейшем исследования продолжались с двумя образцами смайтита, первый из которых был нагрет до 658 К, а другой — до 680 К, и оба были резко охлаждены до 80 К с тем, чтобы зафиксировать их структуры.

В интервале температур 300—658 К мёссбауэровские параметры образца существенно увеличиваются, а при температурах 658 и 680 К соответствующие значения химических сдвигов (δ), квадрупольных расщеплений (ΔE) и ширин линий (2Γ) принимают практически одни и те же значения (табл. 1, №№ 3 и 5, 9 и 11). Такой же неизменный и идентичный спектр дает этот образец и при комнатной температуре (после замораживания).

Все это свидетельствует о распаде смайтита и появлении вместо него других постоянных компонент. С целью уточнения структуры продуктов распада второй замороженный (после нагрева до 680 К) образец был исследован во внешнем поперечном магнитном поле с напряженностью $H = 20$ кЭ. При этом в секстете наблюдалось увеличение интенсивности линий 2, 5 ($\Delta m = 0$), а в линиях 1, 6 ($\Delta m = \pm 1$) — уменьшение. Это является признаком ферромагнетизма одного из образовавшихся компонент, похожего на пирротин.

Таблица 2

Характерные рентгеновские линии поглощения при температурах 300 и 658 К

Пирротин	Пирит	Смайтит	300 К	658 К
—	—	5 11,40	5 10,47	—
—	—	1 6,52	1 6,33	—
—	—	1 5,56	1 5,64	—
—	—	3 3,79	3 3,80	—
—	—	—	—	1 3,50
—	2 3,102	2 3,15	—	3 3,20
6 2,94	—	10 2,94	9 2,97	10 2,98
—	—	5 2,83	2 2,85	—
—	—	5 2,74	4 2,72	—
8 2,63	8 2,696	—	—	8 2,77
—	—	—	—	9 2,60
—	—	8 2,63	8 2,60	—
—	—	3 2,52	3 2,49	1 2,49
—	8 2,417	—	—	5 2,41
1 (2,26)	7 2,206	7 2,26	5 2,26	—
—	—	6 2,07	3 2,10	3 2,20
10 2,062	—	7 2,05	6 1,98	10 2,00
—	6 1,98	—	—	4 1,95
—	—	9 1,82	5 1,90	—
—	4 1,796	—	—	2 1,82
—	—	10 1,74	10 1,75	—
7 1,718	—	—	—	6 1,720
—	—	5 1,67	4 1,67	—
—	—	—	—	6 1,63
4 1,612	10 1,629	—	—	—
—	3 1,560	—	—	3 1,57
—	4 1,498	—	—	—
—	6 1,444	—	—	6 1,48
5 1,428	—	6 1,46	2 1,46	—
6 1,315	—	2 1,33	1 1,34	4 1,32
—	—	3 1,32	—	—
—	3 1,239	—	—	1 1,22
—	4 1,208	—	—	3 1,19
—	4 1,179	—	—	3 1,16
3 1,170	—	—	—	—
—	2 1,153	—	—	—
—	5 1,103	—	—	—
9 1,100	—	10 1,10	5 1,12	1 1,13
3 1,067	—	—	—	1 1,00
8 1,043	—	—	2 1,06	—
—	—	4 0,96	1 0,95	—
5 0,990	0,990	—	—	2 0,96

Действительно, если проследить за значениями величин δ и ΔE этих образцов при 658 К, то можно обнаружить совпадение с известными зна-

чениями соответствующих параметров пирротина (в секстете) и пирита (в дублете), ранее исследованных авторами работ [4, 5]. Получается, что идентичные спектры смайтита были суммарными для указанных компонентов.

Результаты рентгеноструктурного анализа смайтита, проведенного нами при тех же условиях, показали, что при комнатной температуре линии поглощения образца хорошо совпадают со спектральными линиями смайтита, а при 658 К спектр представляет собой сложение характерных линий пирита и пирротина [6]. При дальнейшем увеличении температуры в рентгеновском спектре изменений не происходило.

Таким образом, из мёсбауэровских и рентгеновских данных следует, что смайтит при температуре 658 К распадается на пирит и пирротин.

Автор признателен А. Р. Мкртчяну за внимание к работе и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Evans H. T. Richter D. H. Amer. Mineral, 2, 309 (1967).
2. Белов Н. К. Минералогический сборник Львовского геологического общества при университете, № 12, 15 (1958).
3. Макаров Е. Ф. и др. ФТТ, 11, 495 (1969).
4. Оно К., Ито А. J. Phys. Soc. Japan, 17, 1615 (1962).
5. Марфуни А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. Изд. Недра, М., 1975, с. 29.
6. Чухров Ф. В. и др. Литология и полезные ископаемые, № 2, 61 (1965).

ՍՄԱՅՏԻՏԻ ՏՐՈՂՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Պ. ՊՈՒԼԱՏՈՎ

Դամմա-ռեզոնանսային սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով հաստատվել է, որ 658 К շերմամտիճանի ղեպքում սմայտիտը արոճվում է պիրոտինի և պիրիտի:

INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF SMAITIT DECAY

M. P. PULATOV

As was established by means of gamma-resonance spectroscopy, the smaitit decayed into pirrotin and pyrit at 658 K.