

Г-657

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



P14 - 3502

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

Г.Н. Гончаров , Ю.М. Останевич , С.Б. Томилов

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ГЕТИТ - ВОДА  
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

(Краткое сообщение)

1967.

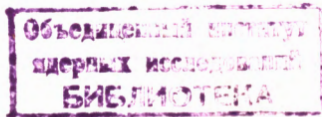
P14 - 3502

Г.Н. Гончаров<sup>\*</sup>, Ю.М. Останевич, С.Б. Томилов<sup>\*\*</sup>,

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ГЕТИТ - ВОДА  
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

(Краткое сообщение)

Направлено в журнал ФТТ



\* Геологический факультет Ленинградского университета.

\*\* Химический факультет Ленинградского университета.

5396/3 чр.

Гетит неоднократно являлся предметом мёссбауэровских исследований. В работах /1-9/ были получены мёссбауэровские спектры этого соединения, причем выяснилось, что спектры гетита резко изменяются уже при небольшом избытке воды в структуре минерала сверх формулы моногидрата окиси железа /8-9/. Этим была вызвана неповторяемость результатов измерений /1-3/, в которых использовался гидрогетит.

Целью настоящей работы является дальнейшее изучение с помощью эффекта Мёссбауэра системы  $\alpha$  Fe OOH - H<sub>2</sub>O. Условия измерений и обработки полученных мёссбауэровских спектров практически не отличаются от описанных в работе /8/.

Нами были получены спектры природных образцов  $\alpha$  Fe OOH · nH<sub>2</sub>O, где n = 1,5; 7,0; 8,3 и 12,0 мол.%. Содержание воды в гидрогетитах определялось во всех случаях на дериватографе системы "Paulik" с погрешностью для исследованного интервала ± 0,4 мол.%. Мёссбауэровский спектр гетита, содержащего 1,5 мол.% H<sub>2</sub>O сверх формулы FeOOH, состоит из одной "шестерки" линий зеemanовского расщепления. Спектры при n = 7,0; 8,3 и 12,0 мол.% состоят из двух таких "шестерок", отвечающих двум состояниям атомов железа А и В (состоянию "А" соответствует большая величина эффективного магнитного поля).

Полученные данные приведены на рис.1. Здесь же представлены результаты работы /7/, в которой исследовался чистый гетит. По сообщенным в работах /3,4,5/ мёссбауэровским параметрам гидрогетитов с неизвестным содержанием

воды нами предлагается (рис.1) для гидрогетита /4,5/ состав  $\alpha \text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  • 4 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ , для гидрогетита /3/ -  $\alpha \text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  • 7,1 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Из рис.1 видно резкое изменение свойств гетита, содержащего 7- 8 мол.% избыточной сверх формулы  $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  воды, что позволяет предполагать существование фазового перехода в системе  $\alpha \text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ . В области  $0 \leq x \leq 7$  мол.% устанавливается одно состояние (А) атомов железа с химическим сдвигом, отвечающим электронной конфигурации  $3d^5 4s^{0,8}$  /10/. В этой области от содержания воды зависит только значение  $\text{H}_{\text{эфф.}}$ . При  $x \geq 8$  мол.% в спектре появляется компонента, соответствующая второму состоянию атомов железа (В), которому по совокупности значений параметров следует приписать валентность 2 ( $3d^6 4s^{0,35}$  согласно /10/).

Соотношение интенсивностей двух компонент в скоростном спектре А:В=2,2:1 не зависит от содержания воды в интервале 8-12 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ , что свидетельствует о наличии двух валентных состояний в пределах одной фазы. Переход из  $\alpha$ -фазы (гетит) в  $\eta$  фазу (рис.2) несколько размыт по величине  $\text{H}_{\text{эфф.}}$ , но кажется резким по значениям химического сдвига и квадрупольного расщепления. Возможно, что близость фазового перехода сказывается несколько раньше на магнитных свойствах, носящих кооперативный характер, чем на химическом сдвиге и квадрупольном расщеплении, зависящих, в основном, от состояния первых двух координационных сфер.

Используя в качестве реперных мёссбауэровские параметры образцов, для которых было определено содержание воды, мы определили состав наших образцов, подвергавшихся высушиванию. Тонкодисперсный  $\alpha \text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  • 12 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ , выдержанный 2,5 месяца в сухом помещении при комнатной температуре, обладает спектром, не содержащим линий  $\text{Fe}^{2+}$  и соответствующим составу  $\alpha \text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  • 7,5 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ . После отжига в течение 60 минут при  $230^\circ\text{C}$  в воздухе образца с  $x = 12$  мол.%  $\text{H}_2\text{O}$  его скоростной спектр состоит из двух компонент с  $\text{H}_{\text{эфф.}} = 275$  и 480 килоэрстед. Первый из них, вероятно, отвечает  $\alpha \text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  • 7,3 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ , второй -  $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Пониженное значение  $\text{H}_{\text{эфф.}}$  для  $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ , скорее всего, связано с влиянием размеров кристаллов  $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $\text{H}_{\text{эфф.}}$ . На основании данных работы /11/, размеры кристаллитов, возникших при описанной дегидратации, не превышают  $150 \text{ \AA}$ . Интересно отметить, что при обоих описанных режимах дегидратации выделение воды прекратилось после перехода из фазы, богатой водой, в фазу с малым содержанием воды, что

хорошо согласуется с существованием фазовой границы при составах 7 - 8 мол.%  $H_2O$ .

На основе наших данных и результатов работ /2,4,5,7/ можно построить фазовую диаграмму системы  $\alpha FeOOH - H_2O$ , приведенную на рис.2. Буквами на ней обозначены: линия AC - граница, начиная с которой с заметной скоростью происходит разложение  $\alpha FeOOH$ ; линия BSGH - граница устойчивости  $\alpha FeOOH \cdot nH_2O$ , линия HGF - граница устойчивости  $\eta FeOOH \cdot nH_2O$ . Положение этих границ определено по результатам термического анализа. Равновесные границы могут находиться и при более низких температурах. Линия DEI - кривая точек Нееля. Положение её в области  $\eta$  - фазы пока не исследовано. Линия GH - граница между  $\alpha$  - и  $\eta$  - фазами. Нам не известны другие систематические исследования системы  $\alpha FeOOH - H_2O$ , поэтому сопоставление результатов, полученных с помощью мёссбауэровской спектроскопии, с другими данными пока не представляется возможным.

#### Л и т е р а т у р а

1. A.Z.Hryniewicz, D.S.Kulgawczuk, Acta Physica Polonica, 24, 689(1963).
2. A.Z.Hryniewicz, D.S.Kulgawczuk, K.Tomala, Phys. Lett. (Netherl), 17, 93 (1965).
3. А.Хрынкевич. Материалы семинара по проблемам физики конденсированных сред и рассеянию нейтронов. Дубна, июль 1965 г.
4. T.Nakamura, S.Shimizu, Bull.Inst.Chem. Res. Kyoto Univ., 42, N7,299(1964).
5. T.Takada, M.Kiyama, J.Bando, T.Nakamura, M.Schiga, H.Takaki, T.Shinjo, N.Jamamoto, J.Endoh; J.Phys.Soc.Jap. 19, N 9, 1744 (1964).
6. M.J.Rosinter, A.E.M.Hodson, J.Inorg.Nucl.Chem. 27, N1, 63 (1965).
7. F. van der Woude, A.J.Dekker. Phys.Status Solidi, 13,181 (1966).
8. Г.Н.Гончаров, Ю.М.Останевич, С.Б.Томилов. В сб. "Минералогия и геохимия", вып.2. Изд.ЛГУ, 1967, стр.71.
9. Г.Н.Гончаров, С.Б.Томилов. Тез. доклад. VII межд. конгр. крист. Москва, 1966, стр.51.
10. J.Danon. Applic.Mössbauer Effect in Chem. and Solid State Phys. IAEA, p.89, 1966.

11. W.J.Shueles, S.Shtrikman, D.Treves. J.Appl.Phys., 36, 1010 (1965).

Русский перевод Г.Вертхейм, Эффект Мёссбауэра, изд. "Мир", 1968, стр.149.

Рукопись поступила в издательский отдел  
8 сентября 1967 г.

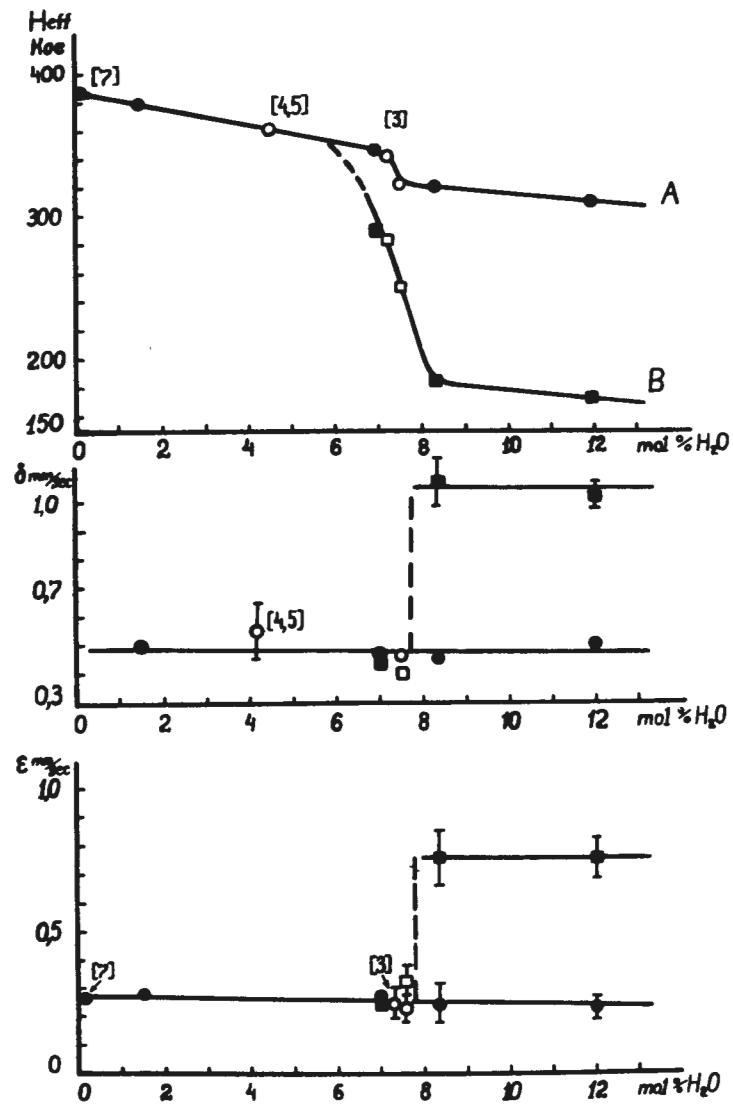


Рис.1. Зависимость параметров мёссбауэровских спектров  $\alpha$  FeOOH  $\cdot$   $n$  H<sub>2</sub>O от содержания воды. Верхняя кривая - внутреннее магнитное поле, средняя кривая - химический сдвиг, нижняя кривая - квадрупольное расщепление. ● и ■ относятся к образцам с известным содержанием воды, ○ и □ - содержание воды не известно.

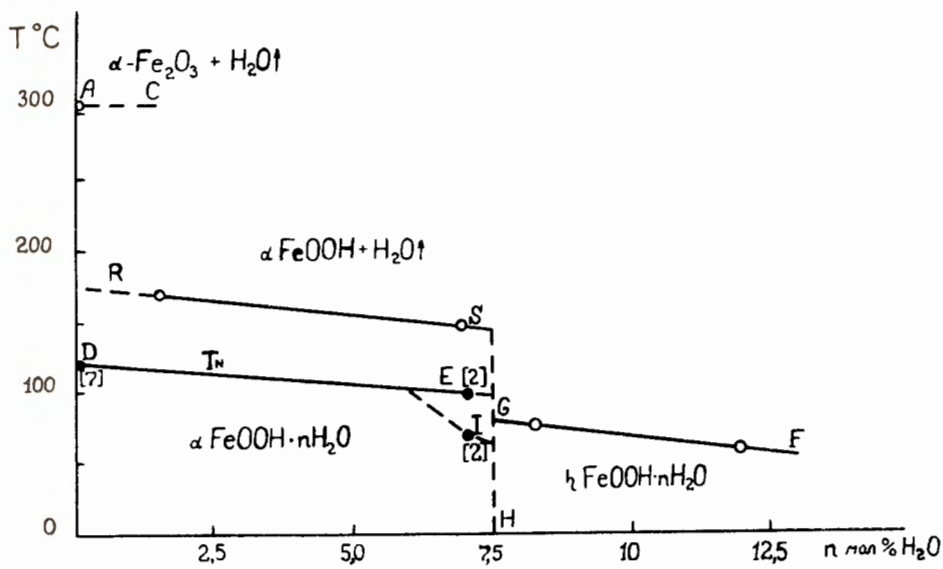


Рис.2. Фазовая диаграмма системы  $\alpha\text{-FeOOH} - \text{H}_2\text{O}$ .  
Пояснения к рисунку - в тексте.