

Mössbauerova spektroskopia sulfidických minerálov

Peter Baláž¹ a Jozef Lipka²

Mössbauer spectroscopy of sulphidic minerals

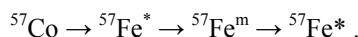
Principles of the Mössbauer effect and the possibilities of its utilization for the study of sulphidic minerals are discussed. There is possibility to apply the Mössbauer spectroscopy in mineralogy for the identification of sulphides („fingerprint“ technique, geobarometer) and for the study of their bulk changes as a consequence of mechanical activation.

Key words: Mössbauer, sulphide, pressure, mechanical activation.

1. Podstata Mössbauerovho javu

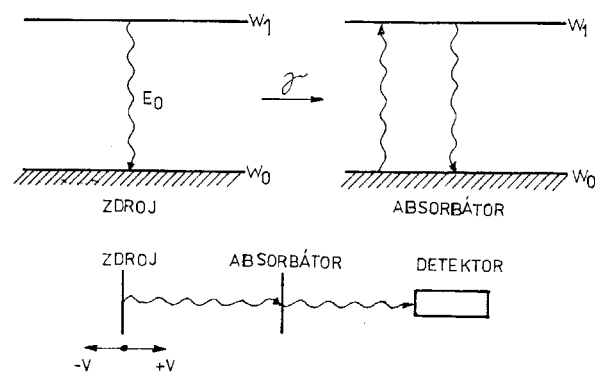
V roku 1957 Mössbauer zistil, že γ -žiarenie môže byť emitované a rezonančne absorbované bez straty energie na spätný odraz (Mössbauer, 1958). Vďaka vysokej presnosti v určení energie tohoto žiarenia jav bezodrazovej jadrovej gama rezonancie (tzv. Mössbauerov jav) umožnil štúdium statických ako aj dynamických hyperjemných interakcií a dal základ novému typu spektroskopie, tzv. Mössbauerovej spektroskopii.

Schematické znázornenie podstaty Mössbauerovho javu je uvedené na obr. 1. Fotóny gama, vyžarované rádioaktívnym zdrojom, sú rezonančne absorbované príslušnými jadrami absorbátora a registrujú sa detektorom. Zdrojom je obvykle tenká fólia (0,1 mm), obsahujúca rádionuklid, napr. ^{57}Co , s polčasom rozpadu 270 dní. Tento rádionuklid sa postupne rozpadá podľa schémy:



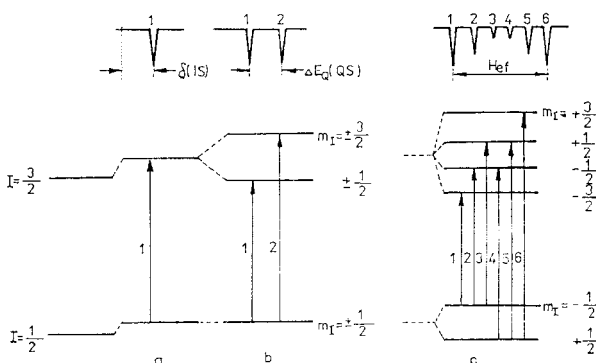
Excitovaný izotop železa uvoľní okrem iných fotónov tiež kvantum energie 14,4 keV, ktoré je vhodné pre Mössbauerov efekt. Podmienku rezonancie je možné dosiahnuť zmenou energie primárneho zdroja fotónov gama.

Praktická realizácia Mössbauerovho efektu spočíva v rovnomernom pohybe zdroja fotónov gama smerom k vzorke a od nej. Energia žiarenia gama sa tak zväčšuje alebo zmenšuje. Absorbátom je jadro ^{57}Fe , ktoré môže prejsť do excitovaného stavu prijatím vhodného fotónu gama. Podmienkou aplikácie metódy je teda prítomnosť izotopu ^{57}Fe , ktorý je obsiahnutý v železe v množstve 2,2 % (pozn. Mössbauerov efekt vykazuje ešte ďalších asi 40 nuklidov, napr. ^{119}Sn , ^{197}Au). Pre meranie sa používa 50-100 mg vzorky, ktorá musí obsahovať minimálne 1 % (hmotn.) železa. Detektorom je napr. kryštál NaJ, aktivovaný táliom. Po analýze impulzov



Obr.1. Podstata Mössbauerovho javu, V – rýchlosť pohybu zdroja.

Fig. 1. Principle of the Mössbauer effect, V – rate of source.



Obr.2. Typické Mössbauerove spektrum a schematický diagram posunu a štiepenia jadrových hladín: a – izomérny posun (δ alebo IS), b – kvadrupólové rozštiepenie (ΔE_Q alebo QS), c – magnetické hyperjemné štiepenie (H_{ef}).

Fig. 2. Typical Mössbauer spectrum and schematic diagram of shift and splitting of nuclear levels: a – isomer shift (δ or IS), b – quadrupole interaction (ΔE_Q or QS), c – effective magnetic field (H_{ef}).

¹ Doc. RNDr. Peter Baláž, DrSc., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

² Prof. Ing. Jozef Lipka, DrSc., Fakulta elektrotechniky a informatiky STU, Katedra jadrovej fyziky a techniky, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava
(Doručené 31.1.2000)

vo viackanálovom analyzátoze získame Mössbauerove spektrum, ktoré je závislosťou nameraného počtu impulzov na rýchlosti pohybujúceho sa zdroja.

Mössbauerove spektrum zložky, obsahujúcej železo, má charakteristický tvar a spravidla sa odlišuje od spektier iných zložiek. To umožňuje dve základné aplikácie vo fázovej analýze:

1. Možnosť identifikovať danú látku (kvalitatívna analýza).
2. Poskytnutie informácie o počte atómov v danej zložke na základe relatívnej plochy spektra (kvantitatívna analýza).

Odchýlky čiar spektra od ideálneho tvaru (tzv. Lorentzove čiary) sa prejavujú rozšírením čiar a ich deformáciou. Tieto môžu byť dôsledkom prítomnosti nečistôt, nerovnorodosti štruktúry, prípadne výskytu defektov.

Mössbauerove spektrum (obr. 2) charakterizujú nasledujúce základné parametre:

- izomérny posun (δ alebo IS),
- kvadrupólové rozštiepenie (ΔE_Q alebo QS),
- magnetické hyperjemné rozštiepenie (H_{ef}).

Hodnoty týchto parametrov závisia od druhu a veľkosti hyperjemných interakcií medzi rozložením náboja a magnetickým momentom ^{57}Fe a elektrickými a magnetickými poľami účinkujúcimi na jadro.

Izomérny posun (IS) obsahuje informáciu o chemickej väzbe, a preto sa často nazýva aj chemickým posunom (δ). Hodnota izoméneho posunu rastie s poklesom hustoty s-elektrónov na jadre a so vzrastom hustoty d-elektrónov (pozn. d-elektróny tienia s-elektróny, čím znižujú ich hustotu na jadre). Izomérny posun je mierou odchýlky Mössbauerovho spektra od nulového bodu stupnice rýchlosti V zdroja (obr. 2a). Je relatívnou veličinou, udávanou vzhľadom k štandardu (zvyčajne kovové železo). Na základe hodnôt izoméneho posunu je možné hodnotiť typ chemickej väzby, oxidačný stav a koordinačné číslo železa.

Kvadrupólové rozštiepenie (ΔE_Q alebo QS) je dôsledkom interakcie medzi jadrovým kvadrupólovým momentom a gradientom elektrického poľa na jadre. V Mössbauerovom spektre ^{57}Fe takto vznikajú namiesto jednej čiary dve (obr. 2b). Veľkosť hodnoty kvadrupólového rozštiepenia je úmerná odchýlke okolia jadra od kubickej symetrie (pozn. ak je symetria v okolí jadra kubická, je $QS = 0$). Hodnota QS dáva teda informácie o parametroch kryštálového poľa a tiež o koordinačnom čísle.

Magnetické hyperjemné štiepenie (H_{ef}) je dôsledkom interakcie jadrového dipólového magnetického momentu s vnútorným magnetickým poľom na jadre atómu. V dôsledku rozštiepenia základnej hladiny ^{57}Fe na dve podhladiny a prvej vzbudenej hladiny na štyri, je šesť možných γ energií, ktorých makroskopickým prejavom je šesťčiarové spektrum (obr. 2c). Vzďialenosť medzi prvou a šiestou čiarou spektra charakterizuje efektívne magnetické pole jadra H_{ef} . Magnetické hyperjemné štiepenie dáva informáciu o magnetických momentoch, magnetickom usporiadaní a je tiež dôležité pre kvalitatívnu analýzu (Baláž, 1997).

2. Aplikácie Mössbauerovej spektroskopie v mineralógii sulfidov

V mineralógii je aplikácia Mössbauerovej spektroskopie viazaná prevažne na prítomnosť železa, aj keď boli zaznamenané spektrá minerálov, kde Mössbauerov efekt vykazuje cín a volfrám (Goldanskij et al., 1968; Greenwood et al., 1971; Bancroft et al., 1973; Malševa et al., 1975). Uvádame niektoré najčastejšie aplikácie tejto metódy.

2.1. Železo v mineráloch

Mimoriadna citlivosť, s ktorou je metóda Mössbauerovej spektroskopie schopná odlišovať Fe^{2+} od Fe^{3+} s presnosťou 1 % je veľkou výhodou pri určovaní oxidačného stavu železa. V porovnaní s chemickou analýzou je metóda citlivejšia a výsledky meraní nie sú ovplyvnené prítomnosťou prímiesnych iónov prechodných kovov, ktoré koincidujú napr. pri rozpúšťaní pred chemickou analýzou. Metóda difrakčnej fázovej analýzy ani iné metódy, ako energiovo-disperzná alebo elektrónová mikrosonda tiež neumožňujú uvedené oxidačné stavy rozlíšiť. Hodnoty izoméneho posunu IS pre jednotlivé oxidačné stavy železa v sulfidoch sú uvedené v tabuľke č. 1.

Tabuľka 1. Hodnoty izoméneho posunu IS pre dvojmočné a trojmočné železo v sulfidoch (Marfunin et al., 1967).

Oxidačný stav Fe	+ 2	+ 3
IS [mms ⁻¹]	0,38-1,20	0,34-0,47

U železa je možné aj určenie elektrónovej konfigurácie (nízky alebo vysoký spinový stav), koordinačnej symetrie (tetra-, resp. okta- polohy) a odchýliek od nej.

2.2. „Fingerprint“ technika

Mössbauerove spektrum, charakteristické pre každý minerál je možné využiť pre identifikáciu jednotlivých minerálov v zmesi (tzv. „fingerprint“ technika). Bežne sa identifikujú a kvantitatívne vyhodnocujú spektrá sulfidov, oxidov, hydroxidov, jarozitov, silikátov, atď. Citlivosť hyperjemnej štruktúry na odchýlky okolia Mössbauerovho atómu umožňuje študovať aj zmeny v stechiometrii minerálov.

2.3. Geobarometer

Zmeny tlakových pomerov v zemskej kôre majú za následok zmeny v oxidačnom stave železa. Všeobecne možno konštatovať, že s rastúcim tlakom dochádza k prechodu trojmocného železa na dvojmocné. Výnimočná schopnosť Mössbauerovej spektroskopie odlišiť tieto oxidačné stavy ju predurčuje byť spoľahlivým nástrojom skúmania procesov prebiehajúcich v zemskej kôre.

2.4. Mössbauerove spektrá vybraných sulfidov

V ďalšej časti uvádzame popis Mössbauerových spektier chalkopyritu, bornitu, sfaleritu, pentlanditu, pyrhotínu, cinabaritu, pyritu, arzenopyritu a tetradritu. Kvantitatívne údaje boli prevzaté z literatúry (tabuľka č.2) a v prípade sulfidov uvedených na obr. 3-6 a 10 doplnené vlastnými meraniami.

Chalkopyrit $CuFeS_2$

Mössbauerove spektrum tetragonálnej modifikácie chalkopyritu pozostáva zo sextetu magnetického hyperjemného štiepenia H (obr. 3A), ktoré je dôsledkom magneticky usporiadaného železa v štruktúre minerálu (Marfunin et al., 1967; Bancroft et al., 1967; Raj et al., 1968, Greenwood et al., 1968; Arami et al., 1968; Kabri et al., 1970; Kirov et al., 1972; Kawai et al., 1972). Hodnota IS je malá (tab. 2). Namerané parametre svedčia v prospech výskytu vysokospinových Fe_4^{3+} iónov v tetraedrických polohách (Vaughan et al., 1973). Ióny Fe^{3+} sú v antiferomagnetickom usporiadaní, ktoré sa zachováva pod Néelovou teplotou (823 K). O výskyte železa v trojmocnej forme svedčí aj hodnota QS, ktorá je blízka nule (tab. 2) (pozn. QS odlišné od nuly je typické pre Fe^{2+}). Podobne je pre Fe^{3+} charakteristická vysoká hodnota efektívneho magnetického poľa H_{ef} . Sextet na obr. 3 odpovedajúci chalkopyritu s hodnotou $H_{ef} = 28,2 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}$, je sprevádzaný dubletom Δ_2 , ktorý odpovedá železu v prímestnom pyrite.

Tabuľka 2. Parametre Mössbauerových spektier vybraných sulfidov (Marfunin et al., 1967).

Sulfid	Teplota K	IS* mms^{-1}	QS mms^{-1}	H_{ef} 10^6 Am^{-1}	Literatúra
Sfalerit	300	0,75	0,80	-	Marfunin et al., 1967
	80	0,95	2,04	-	Marfunin et al., 1967
	300	0,64-0,67	0,62-0,67	-	Kawai et al., 1972, Scott, 1971
Pentlandit	300	0,58	0,40	-	Marfunin et al., 1967
	80	0,61	0,57	-	Marfunin et al., 1967
Pyrhotín A	300	0,78	0,16	24,43	Ono et al., 1962
	300	0,73	0,31	20,29	Ono et al., 1962
	300	0,73	0,31	20,29	Ono et al., 1962
Pyrit	298	0,42	0,63	-	Kerler et al., 1963
	137	0,48	0,64	-	Kerler et al., 1963
Chalkopyrit	300	0,20	0	-	Bancroft et al., 1967
	300	0,26	0,05	-	Raj et al., 1968
	295	0,23	-0,02	-	Greenwood et al., 1968
	80	0,36	0	29,05	Marfunin et al., 1967
Bornit	300	0,47	-	-	Marfunin et al., 1967
	80	0,57	-	-	Marfunin et al., 1967
Arzenopyrit	293	0,34	1,05	-	Imbert et al., 1963
	203	0,35	1,12	-	Imbert et al., 1963
	77	0,35	1,12	-	Imbert et al., 1963

*relatívna hodnota voči ^{57}Fe v nehrdzavejúcej oceli

Bornit Cu_5FeS_4

Bornit je paramagnetickým minerálom, vykazujúcim pri teplote 300 K singlet s hodnotou $IS = 0,47 \text{ mms}^{-1}$ (tab. 2). Uvedená hodnota jednoznačne svedčí o prítomnosti Fe_4^{3+} , s vysokým stupňom iónovosti sulfidu.

Sfalerit ZnS

Spektrum čistého minerálu vykazuje dublet s hodnotami IS a QS uvedenými v tabuľke 2. Hodnota $QS = 0,75 \text{ mms}^{-1}$ poukazuje na prítomnosť Fe_4^{2+} . Scott (16) zistil na vzorke syntetického sfaleritu, že minimálne 95 % železa sa nachádza náhodne distribuovaných v tetraedrických polohách ako Fe^{2+} .

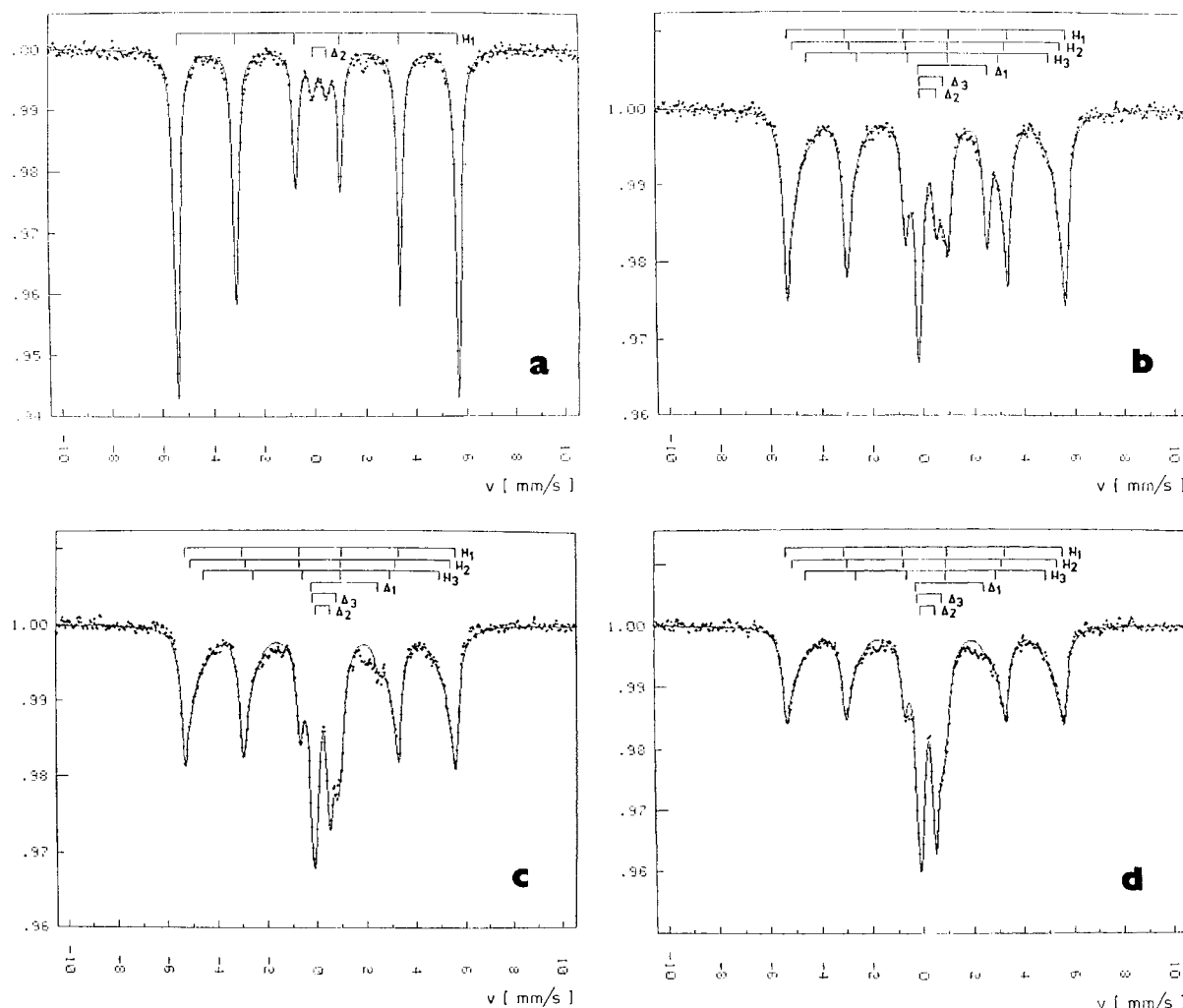
Pentlandit $(Ni,Fe)_9S_8$

Mössbauerove spektrum je tvorené singletom (Marfunin et al., 1967) a je možné predpokladať, že ide o magneticky usporiadanú tetraedrickú, resp. oktaedrickú štruktúru alebo neusporiadanú distribúciu železa a niklu v oboch štruktúrach. Hodnota IS naznačuje, že železo sa v skúmanej vzorke nachádza vo forme Fe_4^{2+} .

Pyrhotín FeS_{1+x}

Skúmaný minerál je ferimagnetickým (Ono et al., 1962) a vykazuje magnetickú hyperjemnú štruktúru, prejavujúcu sa sextetom. Spektrum je superpozíciou troch podspektier (subspektier), pozostávajúcich zo šiestich

čiar pre tri neekvivalentné polohy Fe_6^{2+} , označované ako A, B, C. Mössbauerove parametre sú uvedené v tabuľke 2. Pyrrhotíny boli študované v prácach (Levinson et al., 1968; Kjesur et al., 1972). V práci (Gončarov et al., 1970) sa uvádza 22 syntetických a 13 prírodných pyrrhotínov FeS_{1+x} , kde $x = 0 - 0,14$. Sextet bol pozorovaný len pre $x = 0$. S nárastom obsahu síry sa spektrum stáva komplikovanejšim, pretože dochádza k ďalšiemu štiepeniu vonkajších línií.



Obr.3. Mössbauerove spektrum chalkopyritu CuFeS_2 (Slovinky, Slovensko), čas mechanickej aktivácie: a – 0 min, b – 30 min, c – 120 min, d – 360 min.

Fig. 3. Mössbauer spectrum of chalcopyrite CuFeS_2 (Slovinky, Slovakia), mechanical activation: a – 0 min, b – 30 min, c – 120 min, d – 360 min.

Pyrit FeS_2

Mössbauerove spektrum je tvorené paramagnetickou zložkou aproximovanou dubletom Δ_1 , ktorý odpovedá dvojmočnému železu (obr. 4a). V porovnaní s predchádzajúcimi sulfidmi má pyrit veľmi malé hodnoty izomérneho posunu (tab. 2). Toto poukazuje na vysoký stupeň kovalentnosti väzby a prítomnosť nízkospinového Fe_6^{2+} . Hodnota kvadrupólového rozštiepenia poukazuje na odchýlky od kubickej symetrie. V literatúre sú uvedené ďalšie údaje o Mössbauerových spektrách pyritov rôznej genézy (Morice et al., 1960, 1968; Hazony, 1971; Suzdalev et al., 1971).

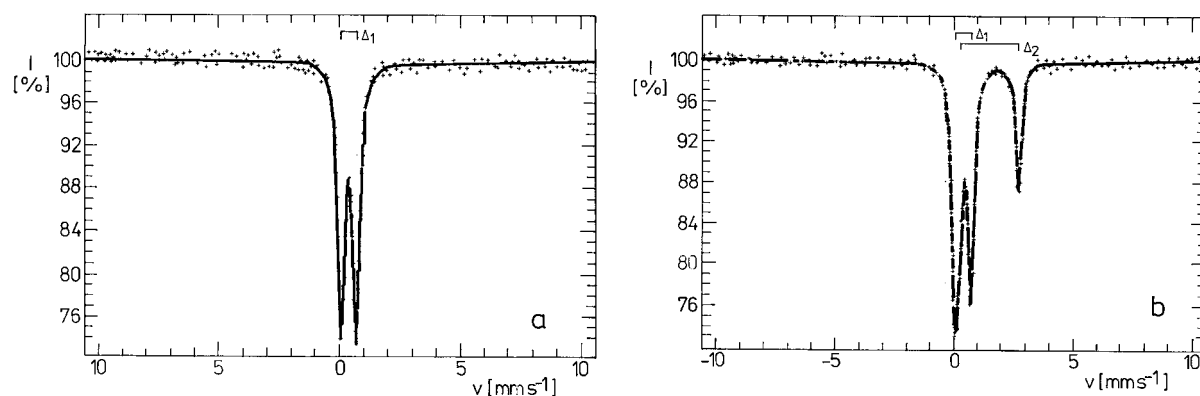
Arzenopyrit FeAsS

Mössbauerove spektrum je tvorené dubletom (obr. 5) a nemá magnetickú hyperjemnú štruktúru, pretože komplexný radikál $(\text{AsS}_3)^{3-}$ bráni výmennej interakcii medzi iónmi železa. Nízka hodnota izomérneho posunu (tab. 2) poukazuje na výskyt železa v trojmočnom stave.

Tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

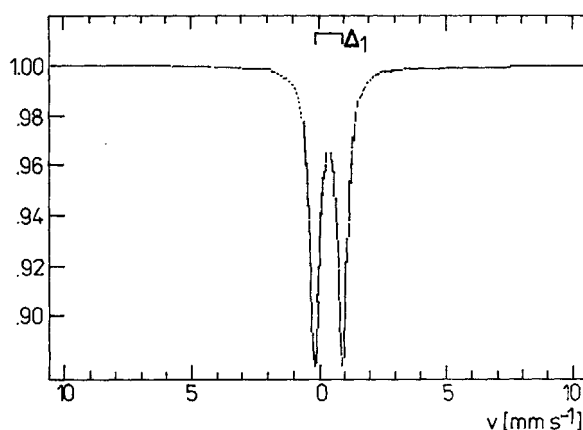
Spektrum na obr. 6 je aproximované dvoma dubletmi Δ_1 a Δ_2 . Dublet Δ_2 má zhodné parametre ako dublet, ktorý sme pozorovali u cinabaritu s obsahom železa (Baláž, 1997). V súlade s literatúrou je možné Δ_1 priradiť

tetraedritu, v ktorom sú ióny meď čiastočne substituované železom (Kawai et al., 1972). Na spektre je šípkou naznačený výskyt ďalšieho dubletu, ktorý odpovedá dvojmocnému železu.



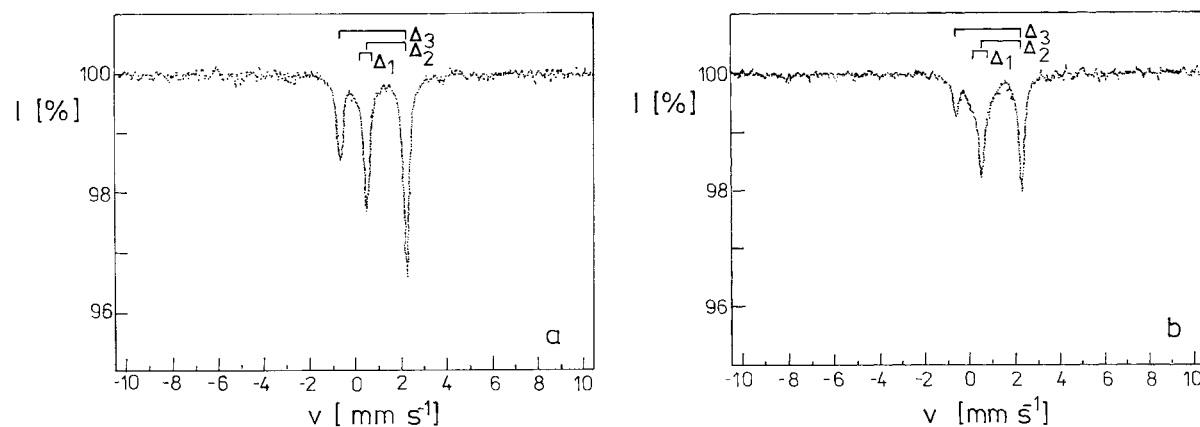
Obr.4. Mössbauerove spektrum pyritu FeS_2 (Zabajkalsko, Rusko), čas mechanickej aktivácie: a – 0 min, b – 30 min.

Fig. 4. Mössbauer spectrum of pyrite FeS_2 (Zabaykal, Russia), mechanical activation: a – 0 min, b – 30 min.



Obr.5. Mössbauerove spektrum arsenopyritu FeAsS (Pezinok, Slovensko).

Fig. 5. Mössbauer spectrum of arsenopyrite FeAsS (Pezinok, Slovakia).



Obr.6. Mössbauerove spektrum tetrahedritu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Rudňany, Slovensko), čas mechanickej aktivácie: a – 5 min, b – 20 min.

Fig. 6. Mössbauer spectrum of tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Rudňany, Slovakia), mechanical activation: a – 5 min, b – 20 min.

2.4.1. Zhrnutie

Literárne údaje o Mössbauerovej spektroskopii sulfidických minerálov je možné zhrnúť nasledovne (Marfunin et al., 1967):

1. Hodnota izomérneho posunu IS sleduje všeobecné trendy, zhrnuté v úvode práce. Všeobecne je hodnota IS väčšia pre $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ ako pre $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$. S nárastom stupňa iónovosti väzby, pri ktorom klesá hustota 4s

elektrónov na jadre železa, sa hodnota IS pre Fe^{2+} , resp. Fe^{3+} zväčšuje. Z analýzy literárnych údajov je možné vymedziť rozsah hodnôt IS pre železo v dvoj-, alebo trojmocnom stave (tabuľka 1).

- Pre jednoduché sulfidy (chalkopyrit, bornit, sfalerit, pentlandit, pyrhotín) platí:
 - izomérny posun IS rastie v závislosti od mocenstva a koordinačného čísla železa v poradí $\text{Fe}_6^{2+} > \text{Fe}_4^{2+} > \text{Fe}_4^{3+}$,
 - kvadrupólové rozštiepenie QS je možné pozorovať vždy v prítomnosti Fe^{2+} ; v prípade Fe^{3+} sa neprejavuje.
 U uvedených sulfidov sa často pozoruje magnetická hyperjemná štruktúra (chalkopyrit, pyrhotín).
- Pre sulfidy s komplexnými radikálmi (S_2)²⁻ (pyrit) a (AsS)³⁻ (arzenopyrit) platí:
 - hodnoty izoméneho posunu IS sa výrazne líšia od stredných hodnôt charakteristických pre sulfidy,
 - kvadrupólové rozštiepenie QS dosahuje veľmi vysokých hodnôt.
 Magnetická hyperjemná štruktúra v dôsledku krytia jadier železa komplexnými radikálmi nejestvuje.
- Hodnoty IS sú citlivé na zmenu vzdialenosti Fe-S: s jej zväčšovaním hodnota IS rastie. Vzdialenosť Fe-S nie je však jediným faktorom, vplývajúcim na veľkosť IS.
- Veľkosť efektívneho magnetického poľa H_{ef} rastie v závislosti od mocenstva a koordinácie železa v poradí: $\text{Fe}_6^{2+} > \text{Fe}_4^{2+} > \text{Fe}_4^{3+}$.
- Pokles teploty má vo väčšine prípadov pozitívny vplyv na nárast hodnôt Mössbauerových parametrov.

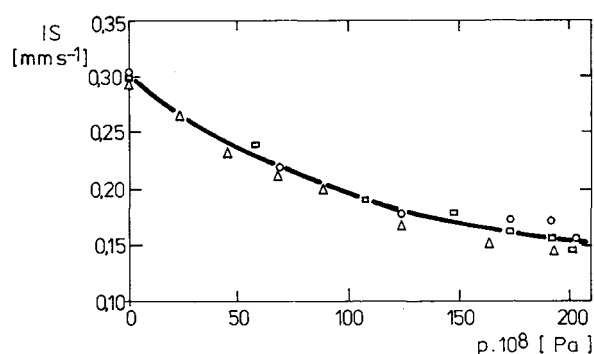
2.5. Štúdium usporiadanosti štruktúry sulfidov

Poznatky, zhrnuté v predchádzajúcej kapitole poukazujú na možnosti využitia metódy Mössbauerovej spektroskopie pre štúdium stupňa usporiadanosti magnetickej štruktúry vybraných sulfidov. Štúdium týchto procesov je možné aj inými metódami, napr. difrakčnou fázovou analýzou alebo IČ- spektroskopiou. V porovnaní s uvedenými metódami je však Mössbauerova spektroskopia vzhľadom na citlivosť len na vplyv najbližšieho okolia výhodnejšia pre sledovanie lokálnych javov usporiadanosti (Hunger, 1985). Je možné sledovať aj prechody typu neusporiadaný stav \rightarrow usporiadaný stav (napr. z paramagnetického stavu do fero- alebo antiferomagnetického stavu). V prípade izotopu ^{57}Fe sa sleduje prechod od singletu resp. dubletu k magneticke rozštiepenému sextetu. Sledovanie nárastu hodnôt kvadrupólového štiepenia od nulovej hodnoty indikuje zasa prechod látky kubickej sústavy k štruktúre s nižšou symetriou.

2.5.1. Vplyv tlaku na Mössbauerove spektrá pyritu a chalkopyritu

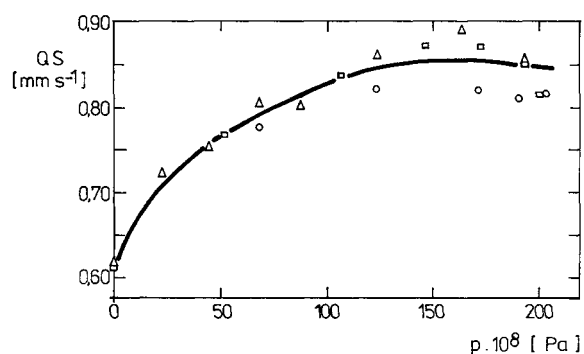
Štúdiom vplyvu tlaku na niektoré sulfidy metódou Mössbauerovej spektroskopie sa zaoberal Vaughan et al. (1967, 1973, 1978). Na obr. 7 a obr. 8 je uvedená závislosť parametrov izoméneho posunu IS a kvadrupólového štiepenia QS pre pyrit študovaná v oblasti 0 – 10⁸ Pa. Hodnoty IS klesajú s tlakom, čo autor pripisuje najmä rastúcej hustote s-elektrónov na jadre. Nárast hodnôt QS v študovanej oblasti tlakov o 14 % je dôsledkom zmien gradientu elektrického poľa. Dochádza pravdepodobne ku kombinovanému účinku v dôsledku nesférickej distribúcie elektrónov na jadre a odchýliek okolia jadra železa od kubickej symetrie.

Výrazné zmeny magnetickej vlastností vplyvom tlaku vykazuje chalkopyrit. Tento minerál je pri izbovej teplote magneticke usporiadaný (antiferomagnetikum) a pri atmosférickom tlaku vykazuje šesťčiarové spektrum hyperjemnej štruktúry.



Obr.7. Závislosť izoméneho posunu IS pyritu FeS_2 od tlaku p (Bancroft et al., 1973).

Fig. 7. Isomer shift IS of pyrite FeS_2 vs. pressure p (Bancroft et al., 1973).



Obr.8. Závislosť kvadrupólového rozštiepenia QS pyritu FeS_2 od tlaku p (Bancroft et al., 1973).

Fig. 8. Quadrupole splitting QS of pyrite FeS_2 vs. pressure p (Bancroft et al., 1973).

V oblasti tlakov 5-16.10⁸ Pa dochádza k prechodu z magneticke usporiadaného do neusporiadaného stavu a pôvodný sextet je nahradený dubletom, ktorý má tú istú hodnotu izoméneho posunu IS = 0,23 mm s⁻¹, avšak omnoho väčšiu hodnotu kvadrupólového rozštiepenia QS = 0,72 mm s⁻¹ v porovnaní s hodnotou QS = 0,03 mm s⁻¹

pre atmosférický tlak. Zmeny spektier je možné interpretovať ako prechod z antiferomagnetického stavu do paramagnetického stavu. Autori meraní tvrdia, že tieto prechody sú úplne reverzibilné a koexistujú v širokej oblasti tlakov (Vaughan et al., 1978).

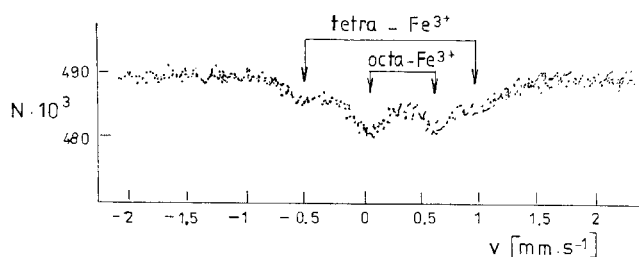
2.5.2. Vplyv mechanickej aktivácie na Mössbauerove spektrá sulfidov

Mechanická aktivácia sulfidov vyvoláva zmeny ich povrchových a objemových vlastností (Kulebakin, 1983, Avvakumov, 1986, Tkáčová, 1989, Baláž, 1997, 2000). V porovnaní so statickým tlakovým účinkom diskutovaným v časti 2.5.1., je režim intenzívneho mletia aplikovaný pri mechanickej aktivácii dynamický, keď po mechanickej aktivácii na sulfid dochádza k relaxácii, sprevádzanej veľkým množstvom rôznych efektov, vrátane zmien hyperjemnej štruktúry.

Chalkopyrit CuFeS_2

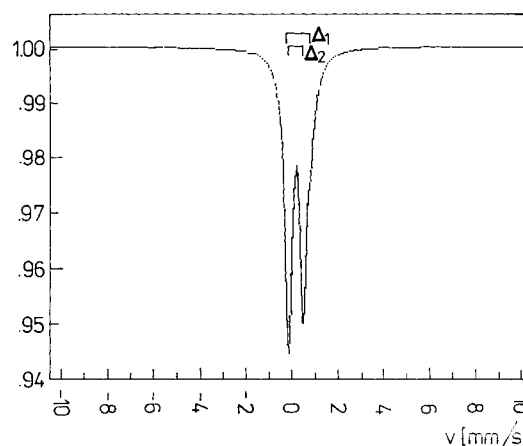
Mössbauerove spektrá CuFeS_2 mechanickeho aktivovaného v časoch 30-360 min sú na obr. 3B-3D. Z ich tvaru vyplýva, že mechanická aktivácia spôsobuje zmeny nielen v magnetickej časti spektra, ale aj v jeho centrálnej paramagnetickej časti. Spektrum je deformované (čiary sú asymetrické) a stupeň porušenia rastie s časom mechanickej aktivácie. Spektrum sa aproximovalo tromi sextetmi (H_1 , H_2 a H_3). Paramagnetická časť spektra obsahuje okrem dubletu Δ_2 ďalšie dublety Δ_1 a Δ_3 , ktoré zodpovedajú Fe^{3+} iónom. Ich prítomnosť možno pripísať buď výskytu Fe^{2+} iónov v pyrite, ktoré sa nachádzajú vo vysokospinovom stave s omnoho nižšou symetriou, aká sa pozorovala pre neaktivované vzorky, alebo vytváraniu supermagnetických častíc.

Pri interpretácii Mössbauerových spektier mechanickeho aktivovaného CuFeS_2 sa predpokladá nasledujúci mechanizmus (Boldyrev et al., 1983): v dôsledku plastickej deformácie dochádza k translačnému posunu vrstiev atómov síry v tesne usporiadanej aniónovej submriežke a k prechodu kationov Fe^{3+} z tetrapolôh do oktapolôh (obr. 9).



Obr.9. Detail Mössbauerovho spektra chalkopyritu CuFeS_2 , čas mechanickej aktivácie 120 min (Boldyrev et al., 1983).

Fig. 9. Detail of Mössbauer spectrum of chalcopyrite CuFeS_2 , mechanical activation 120 min (Boldyrev et al., 1983).



Obr.10. Mössbauerove spektrum sfaleritu $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ (Zabajkalsko, Rusko), čas mechanickej aktivácie 15 min.

Fig. 10. Mössbauer spectrum of sphalerite $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ (Zabaykal, Russia), mechanical activation 15 min.

Sfalerit ZnS

Mössbauerovo spektrum sfaleritu tvorí výrazná paramagnetická zložka, ktorú možno aproximovať dvoma dubletmi Δ_1 a Δ_2 (Baláž et al., 1992). To značí, že železo sa vo vzorkách nachádza v dvoch rôznych kryštalografických okoliach. Na obr. 10 je Mössbauerovo spektrum pre vzorku mechanickeho aktivovanú 15 min. Jednoznačné prisúdenie je možné pre dublet Δ_2 , ktorý svojimi parametrami zodpovedá kubickému pyritu (Kerler et al., 1963). Pri dublete Δ_1 možno uvažovať o železe, ktoré substituuje v kationických miestach sfaleritu zinok. Marfunin uvádza, že toto železo by malo byť vo forme Fe_4^{2+} (Marfunin et al., 1967).

Pyrit FeS_2

Na obr. 4B je uvedené Mössbauerovo spektrum pyritu aktivovaného mletím v planetárnom mlyne. Popri dublete Δ_1 , ktorý odpovedá nízko-spinovému Fe_6^{2+} sa u aktivovanej vzorky objavuje nový dublet Δ_2 . Jeho výskyt sa interpretoval ako prechod Fe_6^{2+} z nízko-spinového do vysokospinového stavu (Baláž, 2000).

Mössbauerove parametre vzoriek pyritu sú uvedené v tabuľke č. 3. Pri vzorkách aktivovaných 10-30 min nebadat' odchýlky v hodnotách kvadrupólového rozštiepenia QS a izoméneho posunu IS v porovnaní s neaktivovanou vzorkou.

Tabuľka 3. Mössbauerove parametre FeS₂.

Mechanická aktivácia (min)	Δ_1			Δ_2		
	QS (mms ⁻¹)	IS (mms ⁻¹)	%	QS (mms ⁻¹)	IS (mms ⁻¹)	%
0	0,69	0,40	100	-	-	-
10	0,67	0,40	71,9	2,50	1,5	28,1
30	0,69	0,40	63,8	2,49	1,5	36,2

Tetraedrit Cu₁₂Sb₄S₁₃

Mössbauerovo spektrum tetraedritu tvoria tri rezonančné minimá, ktoré možno aproximovať dvoma, resp. tromi dubletmi Δ_1 , Δ_2 a Δ_3 . Dublet Δ_1 svojimi parametrami zodpovedá železu v FeS₂. Dublet Δ_2 pravdepodobne zodpovedá prímiesnému karbonátovému železu. Dublet Δ_3 možno priradiť tetraedritu s obsahom železa, na základe analógie s literatúrou: hodnota kvadrupólového štiepenia QS = 2,86 mms⁻¹ pre tetraedrit z Rudnian je veľmi blízka hodnote QS = 2,89 mms⁻¹, ktorú pre tetraedrit udáva (Kawai et al., 1972).

Literatúra

- Aramu, F., Bressani, T., Manca, P.: *Nuovo Cimento* 2. 1968, s. 1351.
- Avvakumov, E.G.: *Mechaničeskije metody aktivacii chimičeskich processov. Novosibirsk* 1986, 304 s.
- Baláž, P., Bastl, Z., Briančin, J., Ebert, I., Lipka, J.: *J. Mat. Sci.* 27. 1992, s. 653.
- Baláž, P.: *Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie. Veda, Bratislava* 1997, 231 s.
- Baláž, P.: *Extractive Metallurgy of Activated Minerals. Elsevier, Amsterdam* 2000, 278 s.
- Bancroft, G.M., Maddock, A.G., Burns, R.G.: *Geochim. Cosmoch. Acta* 31, 1967, s. 2219.
- Bancroft, G.M.: *Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists. Mc Graw Hill, London* 1973.
- Boldyrev, V.V., Tkáčová, K., Pavljuchin, I.T., Avvakumov, E.G., Sadykov, R.S., Baláž, P.: *Doklady AN SSSR* 273. 1983, s. 643.
- Goldanskij, V.I., Herber, R.H.: *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Academic Press, New York* 1968.
- Gončarov, A.N., Ostanevič, J.M., Tomilov, S.B., Cser, L.: *Phys. Stat. Sol.* 37. 1970, s. 141.
- Greenwood, N.M., Whitfield, H.J.: *J. Chem. Soc., A.* 1968, s. 1697.
- Greenwood, N.M., Gibb, T.C.: *Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall, London* 1971.
- Hazon, Y.: *Phys. Rev.* 133. 1971, s. 3.
- Hunger, G.J.: *Izbrannyje metody issledovanija v metallovedeniji. Metallurgija, Moskva* 1985, (preklad z nemčiny).
- Imbert, P., Gerard, A., Wintenberger, M.: *Compt. Rend.* 256. 1963, s. 4391.
- Kabru, L.D., Gudman, R.G.: *Geochimija* 5. 1970, s. 636.
- Kawai, S., Ito, Y., Kiriyama, R.: *J. Miner. Soc. Japan* 10. 1972, s. 487.
- Kerler, W., Neuwirth, W., Fluck, W., Kuhn, P., Zimmermann, B.: *Z. Phys.* 173. 1963.
- Kirov, G.N., Tomov, T.T., Ruskov, T.H., Georgijev, S.A.: *Dokl. Bolg. AN* 25. 1972, s. 365.
- Kjeshur, A., Nicholson, D.G., Mukherjee, A.D.: *Acta Chem. Scand.* 26. 1972, s. 1105.
- Kulebakin, V.G.: *Prevráčenija sulfidov pri aktivirovaniji. Nauka, Novosibirsk* 1983, 208 s.
- Levinson, L.M., Treves, D.: *J. Phys. Chem. Soc.* 29. 1968, s. 12.
- Malševa, T.V.: *Effekt Mössbauera v geochimiji i kosmochimiji. Nauka, Moskva* 1975.
- Marfunin, A.S., Mkrčjan, A.R.: *Geochimija* 10. 1967, s. 1094.
- Morice, J.A., Rees, L.V.C., Rickard, D.T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31. 1960, s. 12.
- Morice, J.A., Rees, L.V.C.: *Trans. Faraday Soc.* 64. 1968, s. 545.
- Mössbauer, R.L.: *Z. Phys.* 151. 1958, s. 124.
- Ono, K., Ito, A., Hirahara, E.: *J. Phys. Soc. Japan* 17. 1962, s. 1615.
- Raj, D., Chandra, D.R.K., Puri, S.P.: *J. Phys. Soc. Japan* 24. 1968, s. 39.
- Scott, S.D.: *Canad. Miner.* 10. 1971, s. 882.
- Suzdalev, I.P., Vinogradov, I.A., Imšenič, V.K.: *Fiz. tv. tela* 14. 1972, s. 5.
- Tkáčová, K.: *Mechanical Activation of Mineral. Elsevier, Amsterdam* 1989, 155 s.
- Vaughan, R.W., Drickamer, H.G.: *J. Chem. Phys.* 47. 1967, s. 468.
- Vaughan, R.W., Tossell, J.A.: *Science* 179. 1973, s. 375.
- Vaughan, D.J., Craig, J.R.: *Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Cambridge University Press, Cambridge* 1978, 493 s.