

УДК 544.171.44:544.171.6

ИЗУЧЕНИЕ СЛОИСТОГО МИНЕРАЛА ВАЛЛЕРИИТА МЕТОДАМИ РФЭС И XANES

Ю.Л. Михлин¹, А.С. Романченко¹, Е.В. Томашевич¹, М.Н. Волочаев², Ю.В. Лаптев³¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: romaas82@mail.ru

²Институт физики СО РАН им. Л.В. Киренского, Красноярск, Россия³Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия

Статья поступила 23 ноября 2016 г.

С доработки — 30 января 2017 г.

Минерал валлериит Талнахского месторождения, состоящий из чередующихся слоев сульфида меди-железа и бруситоподобных слоев гидроксида магния—алюминия, впервые изучен с помощью РФЭС при возбуждении фотонами от 1,253 до 6 кэВ и рентгеновской спектроскопии CuL-, FeL-, SL-, AlL-, MgK- и ОК-краев поглощения (TEY XANES) с использованием синхротронного излучения. Сравнение спектров РФЭС и XANES валлериита и халькопирита показало, в частности, что в сульфидных слоях валлериита Cu⁺ и Fe³⁺ находятся в тетраэдрической координации, но локальный положительный заряд на обоих катионах несколько ниже, чем в халькопирите, по-видимому, вследствие разупорядочения структуры. Концентрация железа, связанного с кислородом, уменьшается с ростом глубины анализируемого слоя и после ионного травления; по-видимому, Fe не входит в состав бруситоподобного слоя, а образует в основном собственные поверхностные структуры.

DOI: 10.15372/JSC20170610

Ключевые слова: валлериит, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия высоких энергий, TEY XANES.

ВВЕДЕНИЕ

Валлериит является сульфидно-гидроксидным минералом со слоистой структурой, состоящей из чередующихся наноразмерных бруситоподобного гидроксида Mg и Al и Cu—Fe—S сульфидного слоев [1—4] с переменным составом, который можно описать формулой $\text{CuFeS}_2 \cdot [1,31\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0,37\text{Al}(\text{OH})_3]$, но соотношения Cu и Fe в сульфидной части и Mg и Al в гидроксидной варьируются в довольно широких пределах, причем железо может замещать магний и алюминий. Валлериит — сравнительно редкий минерал, однако в медистых рудах Норильской группы медно-никелевых месторождений его содержание достигает 20 % [1, 5, 6]. Флотационное обогащение таких руд не позволяет получить извлечения в сульфидный концентрат меди и никеля более 40—60 %, как предполагается, из-за срастания с серпентином и особых поверхностных свойств валлериита [5]. В настоящее время не только состояние поверхности, но и объемная структура валлериита изучены недостаточно. Считается установленным, что в сульфидных слоях медь (1+) и железо (3+) находятся в тетраэдрической координации с анионами серы, как в халькопирите, но распределены по катионным позициям случайным образом [2—4]. Авторы работ [7, 8] на основании данных мессбауэровской спектроскопии ⁵⁷Fe пришли к выводу, что в сульфидной части железо находится не только как Fe³⁺, аналогично халькопириту, борниту Cu₅FeS₄, кубаниту CuFe₂S₃ [9—16], но и в степени окисления 2+. Предпола-

гается, что в бруситоподобных слоях железо может находиться в виде Fe^{2+} в тетраэдрическом и Fe^{3+} в октаэдрическом окружении гидроксид-ионов [7, 8], что требует подтверждения другими методами. Изучение валлериита затрудняется сложностью выделения чистых, не содержащих других фаз образцов природного минерала (из-за тесного прорастания с серпентином, халькопиритом и другими минералами) или синтетических соединений [2—4, 17]. Целью настоящей работы было исследование природного норильского валлериита методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в том числе высоких энергий (НАХРЭС), и рентгеновской спектроскопии поглощения (ХАНЕС) в "мягкой" области энергий (до 1400 эВ). Спектры CuL -, FeL -, SL -ХАНЕС сульфидов меди и железа были описаны в ряде работ [9—14], но, насколько нам известно, ХАНЕС и НАХРЭС спектры валлериита в литературе отсутствуют. Совместное применение методов, использующих синхротронное излучение с различными энергиями фотонов, позволило получить новую информацию о химическом состоянии элементов и пролить свет на состояние поверхности и структуру валлериита в целом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали природный валлериит месторождения Талнах с двух различных участков, спектры которых принципиально не различались. Исследовали естественную поверхность роста образца размерами 2—3 мм, которую протирали влажным бумажным фильтром для удаления тонких частиц, либо минерал измельчали в агатовой ступке непосредственно перед переносом в камеру спектрометра. Оба типа образцов закрепляли на проводящей двусторонней липкой углеродной ленте; далее описаны хорошо воспроизводимые спектры минимально окисленных валлериитов. Шлифовка вызывает значительную модификацию, включая окисление сульфидных слоев, и загрязнение поверхности (примесным серпентином и др.), такие спектры не приводятся. Фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре SPECS при возбуждении излучением $\text{MgK}\alpha$ анода рентгеновской трубки при энергии пропускания 20 эВ для обзорных спектров или 8 эВ (узкие сканы) полусферического энергоанализатора PNOIBOS 150 MCD9. Измерения НАХРЭС выполнены на станции NIKE на дипольном канале КМС-1 в центре синхротронного излучения BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin). Энергии возбуждающего излучения изменяли от 2 до 6 кэВ с помощью двухкристалльного Si(111) монохроматора [18]. Спектры регистрировали, используя энергоанализатор Scienta R4000, оптимизированный для высоких энергий электронов, с энергией пропускания 200 эВ для узких сканов, угле вылета электронов около 90° и скользящем падении возбуждающего пучка. Калибровку энергий связи проводили по линии $\text{C}1s$ (285,0 эВ); разложение спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS после вычитания нелинейного фона по Ширли с использованием гауссово-лоренцевой формы максимумов. Рентгеновские спектры поглощения (ХАНЕС) были получены в режиме полного фотовыхода электронов (TEY) на оборудовании Российско-Германской лаборатории на BESSY II, детали эксперимента аналогичны описанным в [15, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. В таблице приведено содержание в образцах валлериита основных элементов, определенных методом рентгеновского микрозондового анализа (EDS), и найденных на поверхности с помощью РФЭС при возбуждении излучением $\text{MgK}\alpha$ (концентрацию углерода, обусловленную преимущественно углеводородными загрязнениями поверхности, не учитывали). Поверхность несколько обогащена магнием, а в остальном ее состав близок к объемному. Интересно, что расчеты концентраций по данным НАХРЭС,

Концентрации элементов в валлериите, ат.%

Метод	O	Al	Mg	S	Ca	Fe	Cu	Si	Ni
EDS	54,5	3,1	12,6	10,4	2,4	7,4	4,2	5,2	0,15
РФЭС	51	3	16	11	3,0	5,0	3,6	3,1	Следы

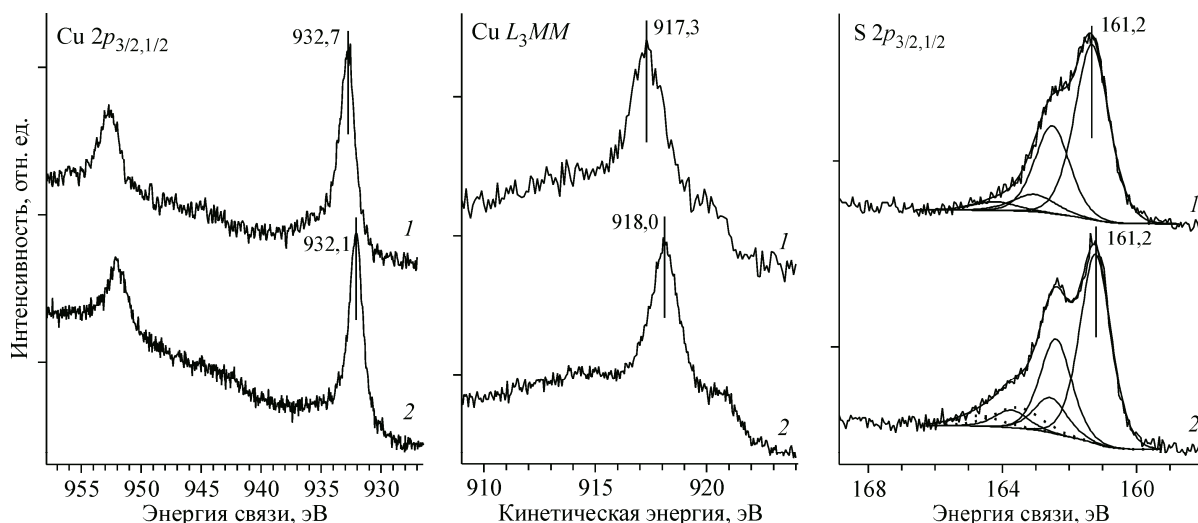


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валлериита (1) и халькопирита (2), полученные при возбуждении излучением MgK_{α} (1253,6 эВ)

с учетом зависимости от энергии сечений фотоионизации, пропускания энергоанализатора и глубины выхода [19, 20], не позволили получить разумных значений концентраций и распределения элементов по глубине. Полагаем, это связано со сложной морфологией — перемешиванием и взаимным прорастанием сульфидных и гидроксидных нанослоев и т.п. — и сложным механизмом рассеяния фотоэлектронов [21].

На рис. 1 показаны фотоэлектронные спектры высокого разрешения остовных линий меди и серы валлериита и для сравнения халькопирита, полученные при возбуждении линией MgK_{α} , т.е. более чувствительных к поверхности, чем XAPES. Энергия связи максимума $Cu2p_{3/2}$ равна 932,6 эВ, что на 0,5—0,6 эВ выше, чем у халькопирита [15, 16, 19], а сателлиты "встряски" в области 944—948 эВ очень слабы (см. рис. 1, б), т.е. медь в валлериите имеет степень окисления 1+. Максимум оже-линии $CuL_{3M_{45}M_{45}}$ расположен при кинетической энергии электронов 917,3 эВ, тогда как у халькопирита эта энергия равна 918,0 эВ. Это свидетельствует об определенных различиях в химическом состоянии меди в этих минералах, хотя модифицированный параметр Вагнера, равный сумме энергии связи $Cu2p_{3/2}$ и кинетической энергии оже-линии, у халькопирита отличается меньше. Спектры меди практически не изменяются с глубиной, не считая уширения при энергии фотонов 6 кэВ, из-за ухудшения разрешения монохроматора при высоких энергиях [19—21].

В спектре серы валлериита основная компонента имеет энергию связи $S2p_{3/2}$ 161,2 эВ и отвечает моносульфидному аниону, а интенсивность слабых линий ди- и полисульфидных форм при 162,6 и 163,2 эВ составляет около 10 % общей серы. В спектре халькопирита вклад высокоэнергетических линий несколько выше. Ди- и полисульфидные анионы образуются при окислении поверхности халькопирита и, видимо, валлериита в результате формирования металл- (преимущественно железо-) дефицитного слоя [15, 16, 19]. Можно сказать, что валлериит устойчивее к окислению на воздухе, чем халькопирит, хотя это требует более детального изучения.

Спектры железа (на рис. 2 приведены $Fe2p$ спектры, измеренные с использованием синхротронного излучения с энергиями от 2 до 6 кэВ) содержат, как минимум, две компоненты сопоставимой интенсивности, отвечающие $Fe^{3+}-O$ (энергии связи выше 710 эВ) и $Fe^{3+}-S$ с энергией связи около 708 эВ. Последнее согласуется с преобладанием в сульфидных слоях Fe^{3+} , подобного халькопириту. Спектры имеют сложную мультиплетную структуру, в частности сигнал $Fe(III)$ состоит из четырех максимумов и сателлита, и их разложение в случае нескольких химических форм железа неоднозначно и здесь не показано. Выделить предполагавшиеся в работах [7, 8] формы Fe^{2+} , связанного с кислородом в бруситоподобных слоях и с серой в сульфидной части, не представляется возможным. С ростом глубины анализа доля $Fe^{3+}-S$

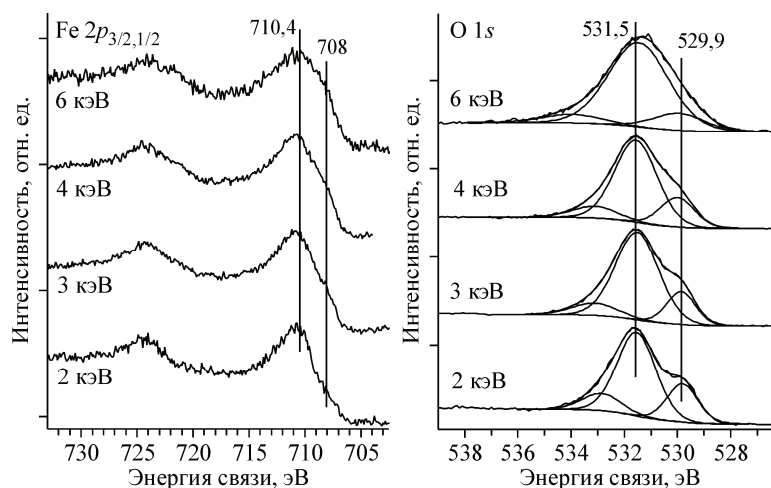


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры железа и кислорода валлериита, полученные при возбуждении синхротронным излучением с энергиями фотонов 2, 3, 4 и 6 кэВ

непрерывно растет, показывая, что окисленное железо находится в более близких к поверхности слоях.

В спектре $O1s$ имеется медленно уменьшающаяся с ростом энергии возбуждения линия с ЭС 529,9 эВ, характерная для O^{2-} в оксидах железа, хотя такой формы кислорода в бруситоподобном слое быть не должно; гидроксидные группы дают полосу с ЭС 531,5 эВ. По-видимому, по меньшей мере часть окисленного железа образует собственную оксидную (оксигидроксидную) фазу, а не входит в гидроксидные слои. В принципе, примесь оксидов, например магнетита, может быть в образце изначально, но не в столь большой концентрации. Поэтому кажется весьма вероятным, что оксид железа образуется на поверхности в результате окисления сульфидных слоев минерала.

Рентгеновская спектроскопия поглощения. На рис. 3 приведены TEY XANES L -края поглощения меди, железа и серы валлериита и, для сравнения, халькопирита, а также MgL - и OK -края валлериита. Спектр CuL -края рентгеновского поглощения валлериита, как и халькопирита, содержит предпик с энергией 932,6 эВ, отвечающий переходам $Cu2p$ -электронов на вакантные $3d$ -орбитали. Хотя формально медь имеет конфигурацию $Cu d^{10}$, высота предпика больше, чем максимум скачка поглощения (936 эВ), так как вероятность перехода электронов на $3d$ много выше, чем на s -состояния. Предпик валлериита несколько меньше, чем у халькопирита, что указывает на большее число электронов, локализованных $Cu3d$ -орбиталях, но больше, чем у борнита [9, 16]. Форма спектра в пост-краевой области отличается от халькопирита незначительно, т.е. химическое состояние меди в этих минералах весьма близко.

Спектры серы имеют явные отличия от SL -края поглощения халькопирита. Небольшой, запрещенный дипольными правилами отбора предпик при 163,5 эВ отвечает переходам $S2p \rightarrow Fe^{3+}3d + S3s/3p$ [12] и близок по энергии к такому же максимуму в борните (около 163 эВ [16]), тогда как в спектре $CuFeS_2$ он имеет энергию 161,5 эВ [24, 25]. Наиболее интенсивный максимум поглощения, соответствующий переходам $S2p \rightarrow S3s/3p$ -типа, расположен, как и в халькопирите, при энергии около 166 эВ. Резонансы при 170,6 (в халькопирите 169,1 эВ) и ~175 эВ относят на счет переходов на состояния $S3d(e)$ типа и $S3d(t_2)$ соответственно [15, 16]. Таким образом, различия спектров можно объяснить меньшим расщеплением незаполненных $S3d$ -орбиталей валлериита (примерно 4,4 эВ), чем у халькопирита (5,5 эВ), борнита Cu_5FeS_4 (6,5 эВ) или кубанита $CuFe_2S_3$ (5,6 эВ) [9, 12, 16].

Форма спектра $FeL_{2,3}$ -края характерна для Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении, но основной пик сдвинут к более низким энергиям по сравнению с халькопиритом, что предполагает более высокую электронную плотность (меньший положительный заряд) на атомах Fe. Различия

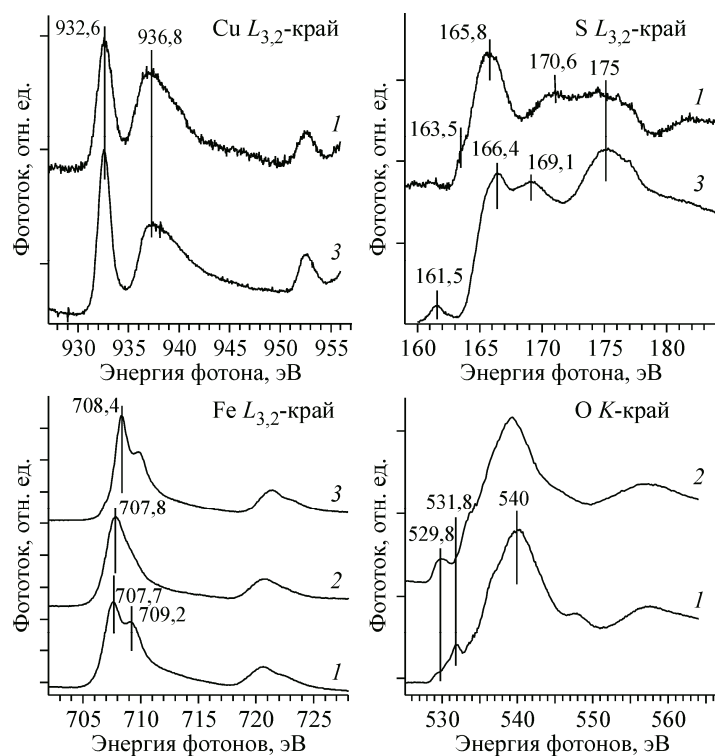


Рис. 3. Рентгеновские спектры поглощения в режиме полного фототока электронов (TEY XANES) $CuL_{2,3}$ -, $SL_{2,3}$ -, $FeL_{2,3}$ - и OK -краев валлериита (1, 2) и халькопирита (3); после 10 мин травления ионами Ag^+ (2)

в спектрах $FeL_{2,3}$ -края частично обусловлены более высоким содержанием соединений со связями $Fe^{3+}-O$, которые дают вклад во второй максимум с энергией 709,2 эВ. После травления ионами Ag^+ (ускоряющее напряжение 2,9 кВ) удаляющего порядка 3—5 нм поверхностного слоя интенсивность максимума падает. Это позволяет сделать вывод, что, в согласии с данными НАХРЕС, оксигидроксиды $Fe(III)$ находятся в основном на поверхности, а не входят в состав бруситовой части композита. В спектре NiL_3 -края (на рис. 4 не показан) основной пик поглощения имеет энергию $\sim 852,5$ эВ, указывающий, что никель находится в сульфидных слоях в степени окисления $2+$ [22]. Примесный марганец связан в основном с кислородом.

В спектрах OK -края кислорода основные особенности с энергиями 540, 548, 558 эВ характерны для брусита [23], а предпики с энергиями около 530 и 532 эВ следует, по-видимому, отнести на счет оксигидроксидов железа [24]. Они удаляются ионным травлением, и максимум

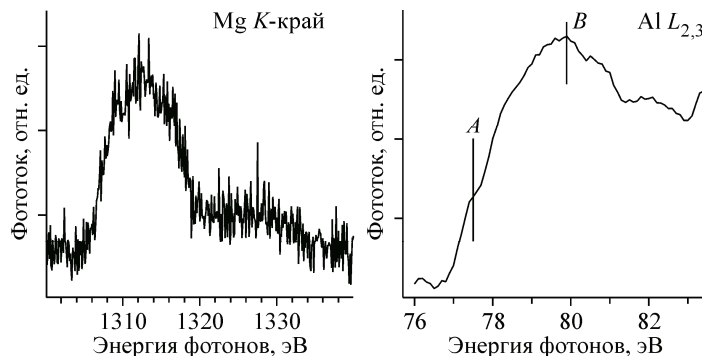


Рис. 4. Рентгеновские спектры MgK - и $AlL_{2,3}$ -края поглощения валлериита, измеренные в режиме полного фототока электронов (TEY XANES)

531,8 эВ почти исчезает, однако предпик 529,8 эВ сохраняется и даже несколько увеличивается. Последнее, как показано в работе [25], объясняется радиационными повреждениями (ионной бомбардировкой) решетки оксидов и гидроксида, в данном случае гидроксида магния (бруситового слоя).

Были измерены также спектры MgK- и AlL-края поглощения валлериита, ранее не публиковавшиеся. Форма спектра магния (невысокое отношение сигнал/шум объясняется низким пропусканием монохроматора при этих энергиях) весьма близка к таковой для брусита $Mg(OH)_2$ [24]. В XANES AlL_{2,3}-края максимум A имеет энергию 77,5 эВ, типичную для силикатных стекол, а положение максимума B (79,8 эВ) более характерно для алюминия с координационным числом 4 [26]; некоторые тонкие детали спектра связаны со спин-орбитальным расщеплением Al2p (около 0,4 эВ). Однако выводы о состоянии алюминия в бруситоподобных слоях валлериита на основании этих спектров были бы недостаточно обоснованными, поскольку в изучаемом образце имеются примеси серпентина и других алюмосиликатов.

Таким образом, сопоставление фотоэлектронных спектров и ближней структуры рентгеновских спектров поглощения валлериита показывает, что в сульфидных слоях медь и железо находятся в формальной степени окисления 1+ и 3+ соответственно, но локальный положительный заряд на обоих катионах несколько ниже, чем в халькопирите, что, по-видимому, является следствием меньшей упорядоченности структуры. Связанное с кислородом железо в основном не входит в состав бруситоподобного слоя, а образует собственные поверхностные структуры, вероятно, как результат окисления сульфида. Тем не менее сульфидная компонента обладает сопоставимой или даже большей устойчивостью к окислению по сравнению с халькопиритом.

ВЫВОДЫ

Методами РФЭС при возбуждении фотонами от 1,253 до 6 кэВ и рентгеновской спектроскопии поглощения в мягкой области изучен природный наноккомпозит — валлериит, состоящий из чередующихся слоев сульфида меди и железа и бруситоподобных слоев гидроксида магния-алюминия. Образец содержал примеси серпентина и алюмосиликатов, что затруднило изучение гидроксидной компоненты минерала. Сравнение данных рентгеновского микрозондового анализа и РФЭС показало небольшое обогащение поверхностных слоев магнием, распределение элементов по глубине с помощью НАХPES установить не удалось, видимо, из-за сложной наноразмерной морфологии материала. Совместный анализ фотоэлектронных спектров и ближней структуры рентгеновских спектров поглощения валлериита согласуется с тем, что в сульфидных слоях медь и железо находятся в тетраэдрической координации и в формальной степени окисления 1+ и 3+ соответственно. Локальный положительный заряд на обоих катионах несколько ниже, чем в халькопирите, по-видимому, вследствие разупорядоченности структуры. Связанное с кислородом железо (3+) не входит в состав бруситоподобного слоя, а образует в основном собственные поверхностные структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 14-17-00280, а также двусторонней программы "Российско-Германская лаборатория на BESSY-II".

Авторы выражают благодарность Helmholtz Zentrum Berlin за предоставление времени на станциях RGLab и НИКЕ и персоналу станций за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. Металлогения Таймыро-Норильского региона. – М.: Наука, 1981.
2. Evans H.T., Allman R. // Zeitschrift fur Kristallographie. – 1968. – **127**. – S. 73 – 93.
3. Hughes A.E., Kakos G.A., Turney T.W., Williams T.B. // J. Solid State Chem. – 1993. – **104**, Iss. 2. – P. 422 – 436.
4. Li R., Cui L. // Int. J. Miner. Process. – 1994. – **41**. – P. 271 – 283.
5. Harris D.C., Cabry L.J., Stewart J.M. // Am. Miner. – 1970. – **55**. – P. 2110 – 2114.
6. Додин Д.А. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. – СПб.: Наука, 2002.

7. *Chistyakova N.I., Cubaidulina T.V., Rusakov V.S.* // Czechoslovak J. Physics. – 2006. – **56**. – P. 123 – 131.
8. *Gubaidulina T.V., Chistyakova N.I., Rusakov V.S.* // Bull. Russ. A. Sci.: Physics. – 2007. – **71**, N 9. – P. 1269 – 1272.
9. *Goh S.W., Buckley A.N., Skinner W.M., Fan L.J.* // Phys. Chem. Minerals. – 2010. – **37**. – P. 389 – 405.
10. *Sipr O., Machek P., Simunek A.* // Phys. Rev. B. – 2004. – **69**, Iss. 15. – id. 155115.
11. *Petiau J., Sainctavit Ph., Calas G.* // Mater. Sci. Engineering B. – 1988. – **1**. – P. 237 – 249.
12. *Li D., Bancroft G.M., Kasrai M., Fleet M.E., Feng X.H., Yang B.X., Tan K.H.* // Phys. Chem. Minerals. – 1994. – **21**. – P. 317 – 324.
13. *Sainctavit Ph., Petiau J., Flank A.M., Ringeissen J., Lewonczuk S.* // Physica B. – 1989. – **158**. – P. 623 – 624.
14. *Korotaev E.V., Syrovkashin M.M., Peregodova N.N., Kanazhevskii V.V., Mazalov L.N., Sokolov V.V.* // J. Struct. Chem. – 2015. – **56**, N 3. – P. 596 – 600.
15. *Mikhlin Y.L., Tomashevich Y.V., Asanov I.P., Okotrub A.V., Varnek V.A., Vyalikh D.V.* // Appl. Surf. Sci. – 2004. – **225**. – P. 395 – 409.
16. *Mikhlin Y., Tomashevich Y., Tauson V., Vyalikh D., Molodtsov S., Szargan R.* // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. – 2005. – **142**. – P. 85 – 90.
17. *Lapteva Yu.V., Shevchenko V.S., Urakaev F.Kh.* // Hydrometallurgy. – 2009. – **98**. – P. 201 – 205.
18. *Mikhlin Yu., Tomashevich Ye., Vorobyev S., Saikova S., Romanchenko A., Félix R.* // Appl. Surf. Sci. – 2016. – **387**. – P. 796 – 804.
19. *Mikhlin Y., Nasluzov V., Romanchenko A., Tomashevich Y., Shor A., Félix R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – **19**. – P. 2749 – 2759.
20. *Tanuma S., Yoshikawa H., Shinotsuka H., Ueda R.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. B. – 2013. – **190**. – P. 127 – 136.
21. *Gorgoi M., Svensson S., Schäfers F., Öhrwall G.M.* // Nucl. Instrum. Methods A. – 2009. – **601**. – P. 48 – 53.
22. *Mosselmans J.F.W., Pattrick R.A.D., van der Laan G., Charnock J.M., Vaughan D.J., Henderson C.M.B., Garner C.D.* // Phys. Chem. Minerals. – 1995. – **22**. – P. 311 – 317
23. *van Aken P.A., Wu Z.Y., Langenhorst F., Seifert F.* // Phys. Rev. B. – 1999. – **60**. – P. 3815 – 3820.
24. *van Aken P.A., Liebscher B., Styrsa V.J.* // Phys. Chem. Minerals. – 1998. – **25**. – P. 494 – 498.
25. *Garvie L.J.* // Am. Mineral. – 2010. – **95**. – P. 92 – 97.
26. *Weigel C., Calas G., Cormier L., Galois L., Henderson G.S.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – **20**, N 13. – P. 135219.