

СТАТИЧЕСКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОТРИХИТА

Т. М. Васильчикова¹, О. С. Волкова¹, Г. В. Раганян¹,
Л. В. Шванская¹, А. М. Ковальский², П. Ю. Плечов³,
Д. С. Батаев^{4,a}, С. В. Таскаев^{4,b}, А. Н. Васильев¹

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
Москва, Россия

³Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия

⁴Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

^a*dimabataev@bk.ru*, ^b*s.v.taskaev@gmail.com*

Галотрихит исследован методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, намагниченности и электронного парамагнитного резонанса. В кристаллической структуре исследованного образца $(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ четверть позиции двухвалентного иона занята Mg^{2+} . Статические магнитные свойства этого минерала полностью определяются ионами двухвалентного железа. В то же время спектр электронного парамагнитного резонанса указывает на присутствие в образце ионов двухвалентного марганца в количествах, недоступных определению методом рентгеноспектрального микроанализа.

Ключевые слова: галотрихит, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, электронный парамагнитный резонанс.

Введение

Около десятой части всех известных минералов содержат железо, что отвечает его высокому содержанию в земной коре. Наряду с кобальтом и никелем, а также редкоземельными элементами, железо в металлическом состоянии является ферромагнетиком. Одна из наиболее важных характеристик самородного железа — его спонтанная намагниченность, которая проявляется вплоть до температуры Кюри 770 °С [1]. Природные оксиды железа обладают самыми разнообразными магнитными свойствами. Магнетит, Fe_3O_4 , имеет высокую температуру Кюри, равную 585 °С [2], что связано с наличием в его структуре ионов двухвалентного и трёхвалентного железа. Трёхвалентный оксид железа, гематит Fe_2O_3 [3], не обладает спонтанной намагниченностью, переходя в антиферромагнитно упорядоченное состояние при 675 °С. Неустойчивая магнитная модификация Fe_2O_3 , маггемит [2], обладает свойствами ферримагнетика, тогда как вюстит, FeO [4], остаётся в парамагнитном состоянии вплоть до самых низких температур. В природе встречается

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку в рамках проекта 20-42-740004. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания 0137-2019-0017.

безводный сульфат железа, микасаит, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, тригональная модификация которого в плане магнитных свойств не исследована [5]. Синтетическая моноклинная модификация $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ достигает антиферромагнитного или слабо ферромагнитного состояния при низких температурах. Многочисленные гидратированные сульфаты железа, которых насчитывается несколько десятков [6], также слабо исследованы в плане магнитных характеристик. В ещё большей степени это относится к гидратированным сульфатам железа в комбинации с другими химическими элементами.

1. Кристаллическая структура

Сохранение парамагнитного состояния вещества при низких температурах возможно лишь в ситуации, когда ионы железа находятся на расстояниях, практически исключающих какие-либо механизмы магнитных взаимодействий. Галотрихит $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ [7] представляет собой именно такой случай, являясь высокогидратированным сульфатом железа и алюминия. Ему присуща асбестоподобная волокнистая морфология, что обусловлено анизотропией химических связей в различных направлениях. Галотрихит — вторичный минерал, который часто встречается в ассоциации с пиритом, копиапитом и другими минералами. Галотрихит

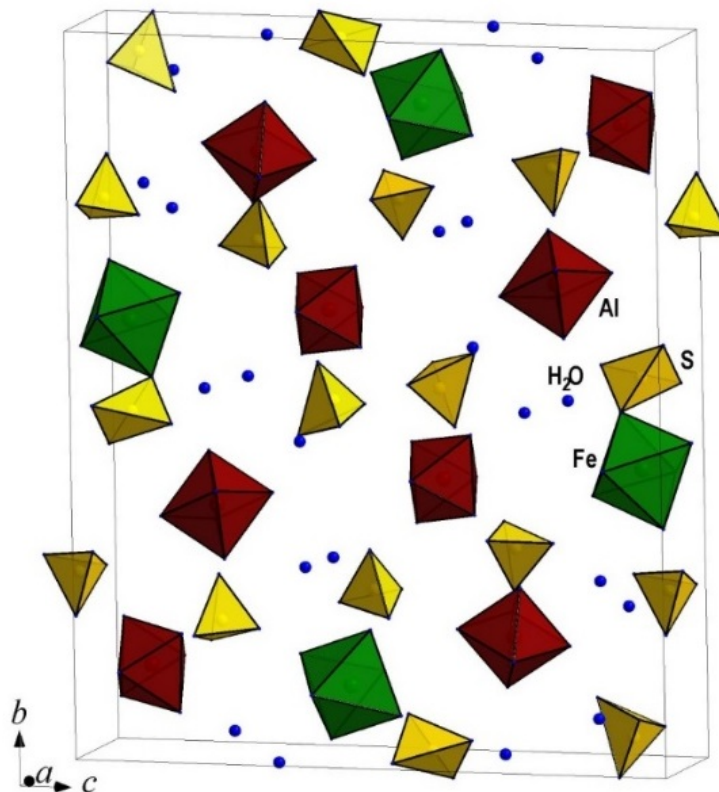


Рис. 1. Кристаллическая структура галотрихита, $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$, в полиэдрическом представлении

кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P21/c(14)$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 6.1954(7) \text{ \AA}$, $b = 24.262(3) \text{ \AA}$, $c = 21.262(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.30(1)^\circ$, $V = 3144.45(61) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ [8]. Независимый фрагмент кристаллической структуры галотрихита включает один атом Fe и два атома Al в октаэдрическом окружении и четыре атома серы, образующих тетраэдры [8; 9]. Из 22 молекул воды, присутствующих в структуре галотрихита, только 17 молекул входят в координацию Fe- и Al-центрированных октаэдров, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ и $\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_5$. Октаэдр $\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_5$ сильно искажён, расстояния Fe-O лежат в интервале 2.014–2.165 Å. Fe-центрированный октаэдр делит общую вершину с одним из тетраэдров серы, формируя кластеры (рис. 1). Последние, наряду с оставшимися сульфатными группами и октаэдрами алюминия, связываются лишь посредством слабых водородных связей, формируя трёхмерную постройку с каналами вдоль направления [100]. В этих каналах располагаются оставшиеся пять молекул воды, связанные водородными связями с молекулами воды, входящими в координацию катионов. В настоящей работе исследован образец галотрихита FMM_FN495 из коллекции Минералогического

музея им. А. Е. Ферсмана, найденный в районе Калкана, Илийская впадина, южный Казахстан.

2. Электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ

Образец галотрихита изучен методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Для микроскопического исследования волокнистые агрегаты минерала заливались эпоксидной смолой. Для проведения рентгеноспектрального микроанализа агрегаты кристаллов галотрихита фиксировались на углеродном скотче и сканирование образца проводилось по площади. В работе применялся сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения JEOL JSM-7600F с термополюсовым эмиттером Шоттки, обеспечивающий пространственное разрешение 1.0 нм при 15 кВ и 1.5 нм при 1 кВ. Микроскоп оснащён системой элементного микроанализа с энергодисперсионным детектором OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором и безазотным охлаждением. Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Морфология исследованного минерала показана на рис. 2. Видно, что образец состоит из изолированных сонаправленных волокон толщиной 2–3 мкм.

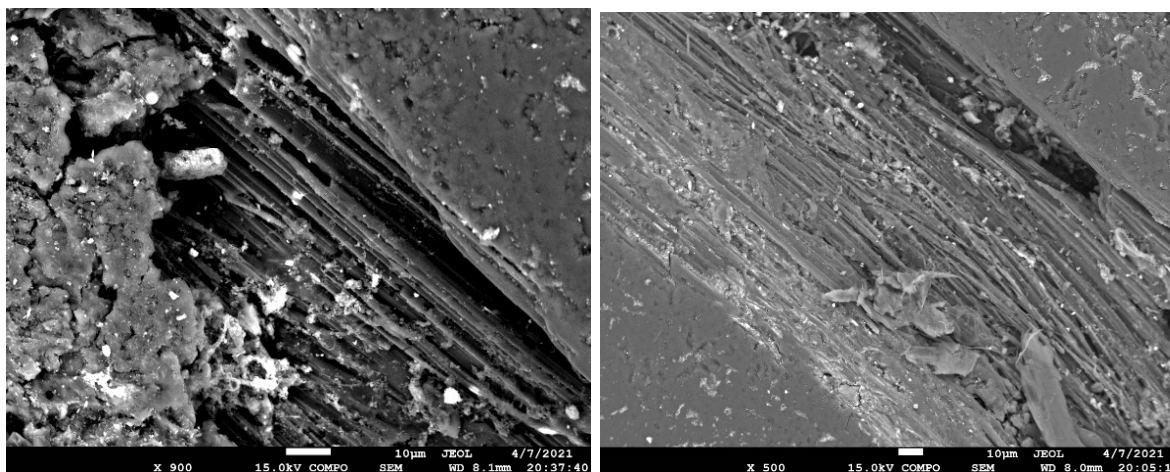


Рис. 2. Электронное изображение агрегатов кристаллов галотрихита

Рентгеноспектральный микроанализ минерала показал присутствие значительного количества Mg в его составе. В результате пересчёта итоговая формула минерала соответствует стехиометрии $\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$. Анализ минерала по площади в режиме элементного картирования свидетельствует о гомогенности его состава в пределах минеральных агрегатов (рис. 3).

3. Статические магнитные свойства

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ галотрихита, $\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$, была исследована с помощью вибрационного магнетометра PPMS-9T, "Quantum Design", США. Измерения проводились в режиме охлаждения в присутствии магнитного поля $B = 0.1$ Тл в интервале температур 2–300 К. Сигнал гиперболически растёт с понижением температуры, как показано на рис. 4. Во всём исследованном температурном интервале магнитная восприим-

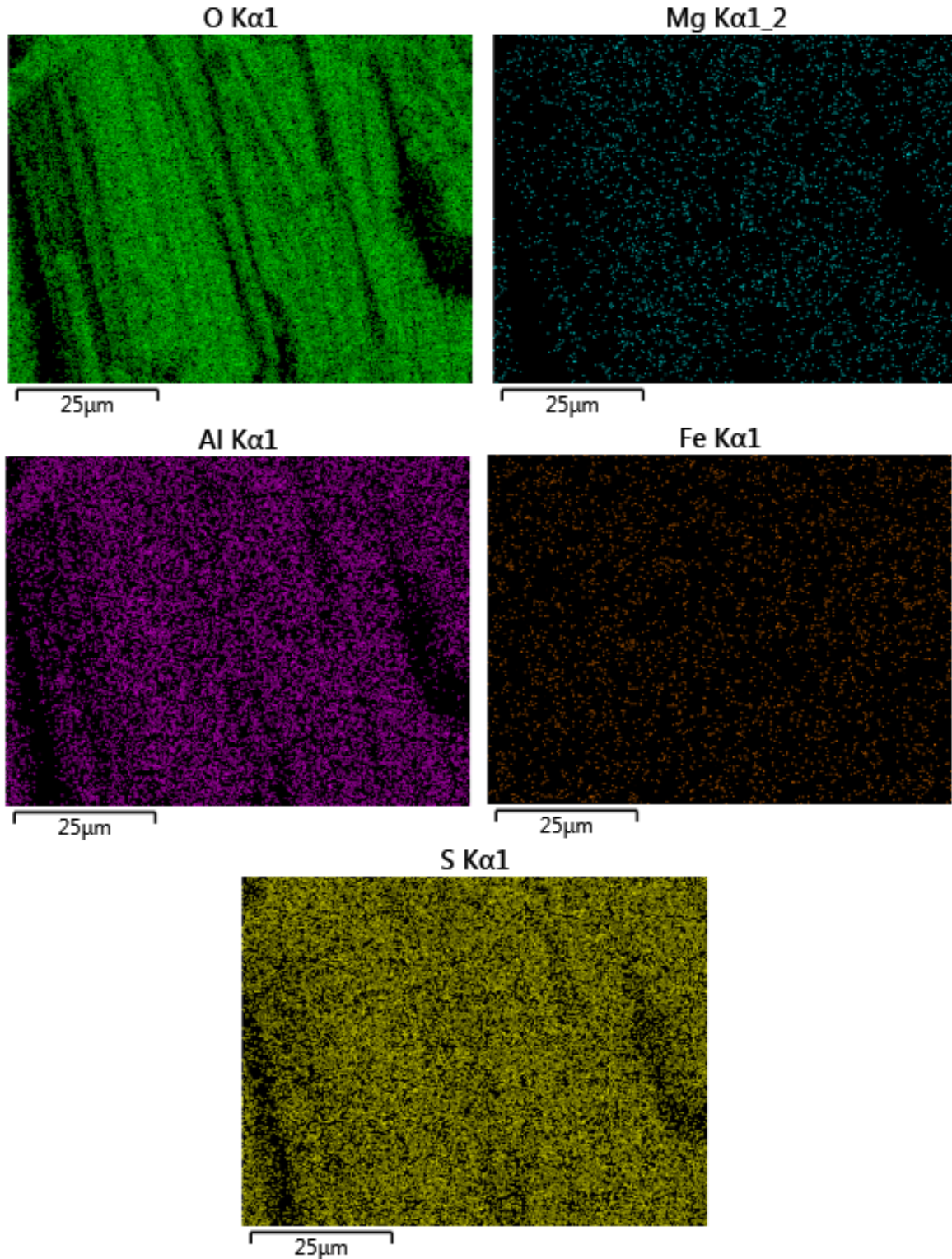


Рис. 3. Карты распределения элементов в минеральном агрегате по данным рентгеноспектрального микроанализа

чивость подчиняется закону Кюри — Вейсса

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta},$$

где $\chi_0 = -9.40 \cdot 10^{-4}$ эме/моль представляет собой независящую от температуры составляющую, постоянная Кюри $C = 2.46$ эме·К/моль, и температура Вейсса $\Theta = -2$ К. Отрицательное значение χ_0 обусловлено в основном диамагнитным вкладом сульфатных групп и многочисленных молекул воды [10]. Величина постоянной Кюри может быть использована для определения квадрата эффективного

магнитного момента с помощью соотношения

$$C = N_A/3k_B \cdot \mu_{\text{eff}}^2,$$

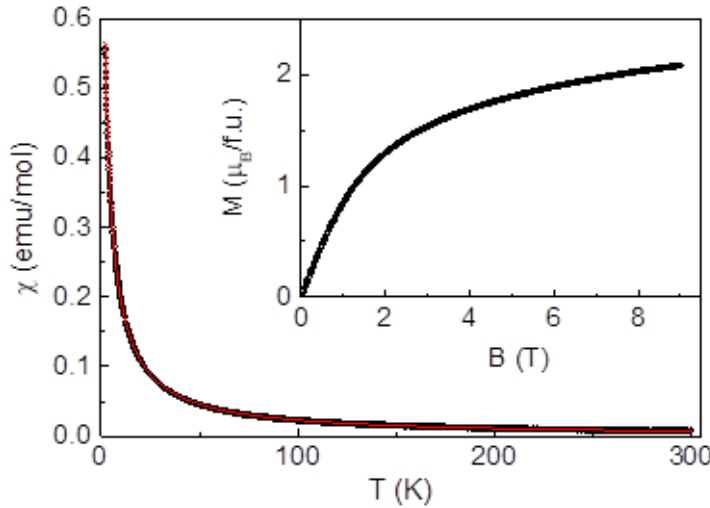


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$, полученная в режиме охлаждения в присутствии магнитного поля $B = 0.1$ Тл. Сплошная линия иллюстрирует закон Кюри – Вейсса. На вставке показана кривая намагниченности при $T = 2$ К

в зависимости магнитной восприимчивости. Малое отрицательное значение температуры Вейсса Θ указывает на слабые антиферромагнитные корреляции между ионами Fe^{2+} , находящимися на значительном удалении друг от друга в структуре галотрихита. Тем самым $\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ остаётся парамагнетиком во всём исследованном интервале температур. Кривая намагничивания $\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$, показанная на вставке к рис. 4, подтверждает этот вывод. При $T = 2$ К, в магнитном поле $B = 9$ Тл намагниченность составляет $2.1 \mu_B$ при 9 Тл. Этот момент существенно меньше намагниченности насыщения $M_{\text{sat}} = n\mathcal{G}S\mu_B$, которая составляет $3.15 \mu_B$. Зависимость $M(B)$ сильно отклоняется от функции Бриллюэна, ожидаемой для парамагнетика, из-за пересечения энергетических уровней и связанной с этим магнитной анизотропии ионов Fe^{2+} , наблюдавшейся ранее в других соединениях [11].

4. Электронный парамагнитный резонанс

Спектр электронного парамагнитного резонанса был получен при комнатной температуре, $T = 300$ К, на спектрометре X-диапазона "Adani", Беларусь. Спектр, показанный на рис. 5, удовлетворительно описывается одиночной линией лоренцева типа [12]:

$$\frac{dP}{dB} \propto \frac{d}{dB} \left[\frac{\Delta B}{\Delta B^2 + (B - B_r)^2} + \frac{\Delta B}{\Delta B^2 + (B + B_r)^2} \right],$$

где B_r — резонансное поле, а ΔB — полуширина линии поглощения. Характерное значение эффективного \mathcal{G} -фактора, полученное из аппроксимации экспериментальных данных, составляет $\mathcal{G} \sim 2.1$ и может быть отнесено к сигналу от ионов железа. В дополнение к основному сигналу наблюдается тонкая структура (секстет), которая не может быть приписана ионам железа, являясь, по-видимому, следом от присутствия ионов Mn^{2+} , в количествах, недоступных электронной растровой микроскопии. Секстет сверхтонких линий, образованных ионами $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$, генерируется

где N_A — число Авогадро, а k_B — постоянная Больцмана. Полученное значение квадрата эффективного магнитного момента μ_{eff}^2 составило $19.68 \mu_B^2$, μ_B — магнетон Бора. Эту величину следует сопоставить с усреднённой величиной \mathcal{G} -фактора $\mathcal{G} = 2.1$, полученной из исследования электронного парамагнитного резонанса. Согласно формуле $\mu_{\text{eff}}^2(\text{calc}) = n\mathcal{G}^2S(S+1)\mu_B^2$, где $n = 0.75$ — количество ионов Fe^{2+} со спиновым моментом $S = 2$ на формульную единицу. Рассчитанное значение $\mu_{\text{eff}}^2(\text{calc}) = 19.85 \mu_B^2$ близко к значению, определённому из температурной за-

взаимодействием между электронным спином и ядерным спином в марганце. Уровень энергии спина электрона под действием внешнего магнитного поля дополнительно расщепляется магнитным полем, создаваемым состояниями ядерного спина. Ядерный спин $I = 5/2$ взаимодействует со спином электрона $S = 1/2$ и даёт шесть линий в X-диапазоне [13]. В то время как 100 % изотопов ^{55}Mn имеют ядерный спин $5/2$, в случае железа только изотоп ^{57}Fe демонстрирует ненулевой ядерный спин ($I = 1/2$) и встречается в природных образцах довольно редко (2.11 %).

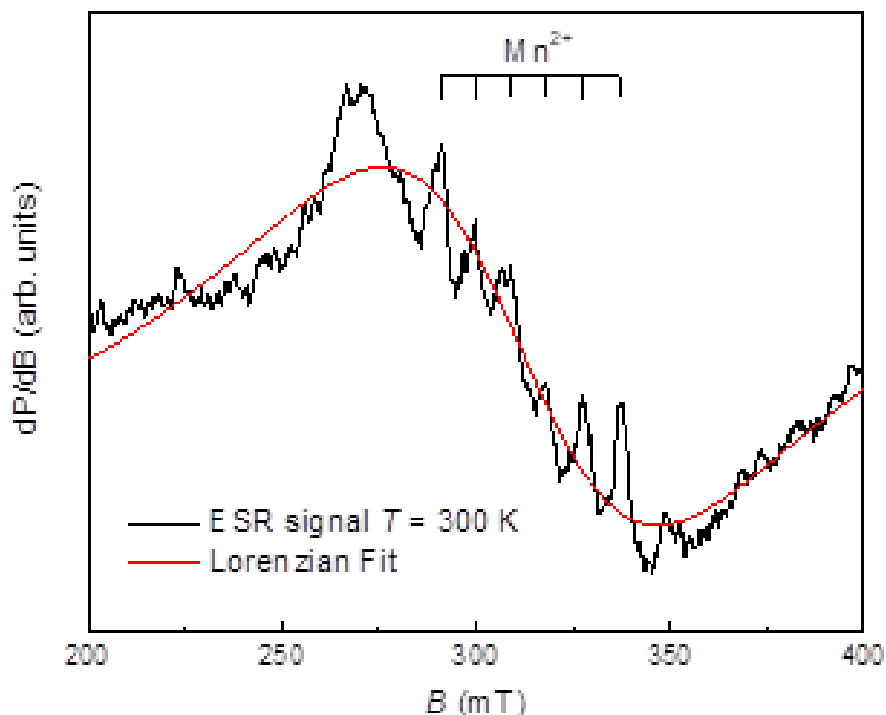


Рис. 5. Спектр ЭПР $\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$, записанный при температуре $T = 300$ К. Красная сплошная линия отвечает аппроксимации одиночной линией лоренцева типа

Заключение

В заключение можно отметить, что изучение минералов методами статической и резонансной магнитометрии позволяет обнаруживать следы химических элементов в количествах, недоступных другим методам. Так, в галотрихите обнаружен марганец по характерному расщеплению сигнала электронного парамагнитного резонанса. В этом плане представляет интерес исследование природных объектов, содержащих ионы переходных и редкоземельных металлов.

Список литературы

1. Добре Г. О. Наблюдения за самородным железом «Сент-Катрин», за пирротином и магнетитом, которые с ним связаны // Отчеты Академии наук. 1877. Т. 84. С. 482.
2. Johnson H. P., Lowrie W., Kent D. V. Stability of anhysteretic remanent magnetization in fine and coarse magnetite and maghemite particles // Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society. 1975. Vol. 41. P. 1–10.
3. Teja A. S., Koh P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2009. Vol. 55. P. 22–45.

4. **Hirschmann M. M.** Iron-wustite revisited: A revised calibration accounting for variable stoichiometry and the effects of pressure // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2021. Vol. 313. P. 74–84.
5. **Miura H., Niida K., Hirama T.** Mikasaite, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_3$, a new ferric sulfate mineral from Mikasa city, Hokkaido, Japan // *Mineralogical Magazine*. 1994. Vol. 393. P. 649–653.
6. **Roberts A. P.** Magnetic mineral diagenesis // *Earth-Science Reviews*. 2015. Vol. 151. P. 1–47.
7. **Ashley A. J., Martens W. N., Frost R. L.** Natural halotrichites — An EDX and Raman spectroscopic study // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2007. Vol. 38. P. 1429–1435
8. **Lovas G. A.** Structural study of halotrichite from Reck (Matra Mts, N. Hungary) // *Acta Geologica Hungarica*. 1986. Vol. 29, iss. 3. P. 389–398.
9. **Mihajlović T., Karanović L., Dimitrijević R.** The crystal structure of halotrichite $(\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O})$ from the mercury mine Suplja stena on Mt. Avala // *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*. 2002. No. 19. P. 88.
10. **Bain G. A., Berry J. F.** Diamagnetic corrections and Pascal's constants // *Journal of Chemical Education*. 2008. Vol. 85. P. 532.
11. **Zhou Y. Y., Rudowicz C.** High field magnetic anisotropy study of Fe^{2+} ions in II–VI semimagnetic semiconductors // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996. Vol. 163. P. 80–86.
12. **Joshi J. P., Bhat S. V.** On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra // *Journal of Magnetic Resonance*. 2004. Vol. 168. P. 284.
13. **Ikeya M.** *New Application of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy*. Singapore : World Scientific Publ., 1993.

Поступила в редакцию 24.02.2022.

После переработки 22.04.2022.

Сведения об авторах

Васильчикова Татьяна Михайловна, младший научный сотрудник кафедры физики низких температур и сверхпроводимости, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

Волкова Ольга Сергеевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

Раганиян Григорий Вартанович, аспирант кафедры физики низких температур и сверхпроводимости, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

Шванская Лариса Викторовна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник кафедры кристаллографии и кристаллохимии, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

Ковальский Андрей Михайлович, кандидат геолого-минералогических наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия.

Плечов Павел Юрьевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, директор Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия.

Батаев Дмитрий Сергеевич, советник при ректорате, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия; e-mail: dimabataev@bk.ru.

Таскаев Сергей Валерьевич, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия; e-mail: s.v.taskaev@gmail.com.

Васильев Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики низких температур и сверхпроводимости, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

STATIC AND RESONANT MAGNETIC PROPERTIES OF HALOTRICHITE

T.M. Vasilchikova^{1,a}, O.S. Volkova¹, G.V. Raganyan¹,
L.V. Shvanskaya¹, A.M. Kovalsky², P.Yu. Plechov³,
D.S. Bataev^{4,a}, S.V. Taskaev^{4,b}, A.N. Vasiliev¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

²*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

³*Fersman Mineralogical Museum of RAS, Moscow, Russia*

⁴*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia*

^a*dimabataev@bk.ru*, ^b*s.v.taskaev@gmail.com*

Halotrichite has been investigated with the help of scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis, vibrating sample magnetometry and electron paramagnetic resonance methods. In the crystal structure of the studied sample $(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$, a quarter of the position of the divalent ion is occupied by Mg^{2+} . The static magnetic properties of this mineral are completely determined by ferrous ions. At the same time, the electron paramagnetic resonance spectrum indicates the presence of divalent manganese ions in the sample in quantities that cannot be determined by X-ray spectral microanalysis.

Keywords: *Halotrichite, scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis, electron paramagnetic resonance.*

References

1. **Dobre G.O.** Nablyudeniya za samorodnym zhelezom "Sent-Katrin", za pirrotinom i magnetitom, kotorye s nim svyazany [Observations on native iron «Saint Catherine», pyrrhotite and magnetite, which are associated with it]. *Otchyoty Akademii nauk*, 1877, vol. 84, p. 482. (In Russ.).
2. **Johnson H.P., Lowrie W., Kent D.V.** Stability of anhysteretic remanent magnetization in fine and coarse magnetite and maghemite particles. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 1975, vol. 41, pp. 1–10.
3. **Teja A.S., Koh P.Y.** Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009, vol. 55, pp. 22–45.
4. **Hirschmann M.M.** Iron-wustite revisited: A revised calibration accounting for variable stoichiometry and the effects of pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, vol. 313, pp. 74–84.
5. **Miura H., Niida K., Hirama T.** Mikasaite, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_3$, a new ferric sulfate mineral from Mikasa city, Hokkaido, Japan. *Mineralogical Magazine*, 1994, vol. 393, pp. 649–653.
6. **Roberts A.P.** Magnetic mineral diagenesis. *Earth-Science Reviews*, 2015, vol. 151, pp. 1–47.
7. **Ashley A.J., Martens W.N., Frost R.L.** Natural halotrichites — An EDX and Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, vol. 38, pp. 1429–1435.

The authors express their gratitude to the Russian Foundation for Basic Research for its support within the framework of the project 20-42-740004. The work was carried out with the financial support of the State Assignment 0137-2019-0017.

8. **Lovas G.A.** Structural study of halotrichite from Recksk (Matra Mts, N. Hungary). *Acta Geologica Hungarica*, 1986, vol. 29, iss. 3, pp. 389–398.
9. **Mihajlović T., Karanović L., Dimitrijević R.** The crystal structure of halotrichite ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) from the mercury mine Suplja stena on Mt. Avala. *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*, 2002, no. 19, p. 88.
10. **Bain G.A., Berry J.F.** Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *Journal of Chemical Education*, 2008, vol. 85, p. 532.
11. **Zhou Y.Y., Rudowicz C.** High field magnetic anisotropy study of Fe^{2+} ions in II–VI semimagnetic semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, vol. 163, pp. 80–86.
12. **Joshi J.P., Bhat S.V.** On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra. *Journal of Magnetic Resonance*, 2004, vol. 168, p. 284.
13. **Ikeya M.** *New Application of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy*. Singapore, World Scientific Publ., 1993.

Article received 24.02.2022.

Corrections received 22.04.2022.