НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 9, с. 948–952

УДК 541.139:546.722'22

ПЕРЕХОД МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПИРРОТИНОВ В СТАБИЛЬНОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2020 г. В. В. Онуфриенок[1, *], А. В. Чжан[1, 2], Г. В. Бондаренко[2, 3], Г. Ю. Юркин[2, 4]

[1]Красноярский государственный аграрный университет, пр. Мира, 90, Красноярск, 660049 Россия

[2]Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

[3]Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

[4]Институт физики им. Л.В. Киренского СО Российской академии наук, Академгородок, 50, стр. 28, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: vonufriynok@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.09.2018 г.
После доработки 26.03.2020 г.
Принята к публикации 02.04.2020 г.

Методом рентгенофазового анализа определены равновесные фазовые соотношения в синтетических минералах, сформированных из метастабильных сульфидов железа при их отжиге и последующей длительной изотермической выдержки в атмосфере Земли. Показано, что длительная выдержка пирротинов, полученных в результате синтеза и отожженных при разных температурах, позволяет установить наличие метастабильных и стабильных фаз соединений Fe и S.

Ключевые слова: минерал, пирит, троилит, примесные центры, намагниченность

DOI: 10.31857/S0002337X20090134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность изучения перехода FeS_2–FeS обусловлена как фундаментальным, так и прикладным интересом. Известно, что пирит (FeS_2), разлагаясь под каким-либо внешним воздействием, переходит в пирротин и затем в троилит, образуя различное сочетание фаз, причем эти фазовые соотношения со временем могут изменяться [1–4] и до настоящего времени остаются не изученными некоторые из фаз и их соотношения [5, 6]. В последнее время возрос интерес к минералам космического происхождения. Этот интерес объясняется отчасти тем, что на их образование оказывают влияние экстремальные условия, такие как глубокий вакуум, крайне низкие или, наоборот, высокие температуры. Примером может служить троилит (FeS) [7]. В чистом виде он присутствует только в метеоритах, поэтому этот минерал интересен с точки зрения изучения формирования планет и полезных ископаемых на них.

Одним из минералов, образующихся при вулканических подводных извержениях, является пирротин. Он обладает нестехиометрическим составом, его кристаллическая структура содержит катионные вакансии [8, 9]. Процессы перехода минералов пирротина в стабильное фазовое состояние исследованы недостаточно. Обычно это очень длительный процесс, что затрудняет экспериментальное изучение, теоретические же предположения на практике могут оказаться неверными. Поэтому представляют интерес длительные эксперименты, в результате которых можно наблюдать преобразования минералов в изотермических условиях в атмосфере Земли. Формульная единица пирротина представляется как $Fe_{1-x}S$, где x – число вакансий, т.е. среднее число вакансий, приходящееся на один атом железа (плотность вакансий).

Магнитные свойства в нестехиометрических ферримагнетиках тесно связаны с распределением катионных вакансий в структуре [10–12]. Так, например, в структуре пирротина реализуются ферромагнитное спиновое упорядочение в базисных плоскостях и антиферромагнитное в соседних плоскостях. Отличие пирротина от троилита заключается не только в том, что у пирротина есть вакансии в кристаллической структуре, а у троилита их нет, но также в направлении спина – у троилита он направлен вдоль оси C, а у пирротина – перпендикулярно этой оси. Кроме этого, структура троилита имеет искажения и идентифицируется в структуре $2C$, а вакансии снимают искажения, поэтому пирротин имеет структуру $1C$ [2, 13–15].

Целью работы является определение равновесных фазовых соотношений в синтетических минералах, сформированных из метастабильных сульфидов железа при различных температурах отжига и последующей длительной изотермической выдержке в атмосфере Земли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЧ ЧАСТЬ

Подготовка образцов для исследований включала две стадии: синтез пирротинов и их длительную выдержку при нормальных атмосферных условиях с целью выявления стабильных фаз.

Синтез пирротинов осуществлялся в результате отжига природного монокристаллического пирита. Для этого куски этого минерала измельчались в порошок и затем отжигались в кварцевой трубке при постоянной откачке воздуха и паров S, так что в ней поддерживался вакуум 10^{-2} Па. Длина трубки 1 м, образец находился со стороны закрытой ее части и нагревался с помощью нихромовой спирали. Температура отжига длительностью 1 ч $t_{отж}$ менялась от 400 до 1200°C. Скорость охлаждения образцов составляла 20°C/мин. Противоположный конец трубки находился при комнатной температуре, с него производилась откачка воздуха.

Однородность состава образцов по объему обеспечивалась тем, что размер крупинок в порошке не превышал 1 мкм. Она подтверждалась идентичностью рентгенограмм для всех выборок, взятых случайным образом из партии, отожженной при заданной температуре.

На второй стадии эксперимента проводилась длительная выдержка полученных пирротинов на открытом воздухе при комнатной температуре в атмосферных условиях. Время выдержки составило 38 лет. Данные по рентгенофазовому анализу (**РФА**) этих образцов приведены в настоящей работе. Длительная выдержка образцов при неизменных внешних условиях позволила выделить стабильные фазы пирротинов, что и являлось целью настоящей работы.

Кристаллическая структура исследовалась методом РФА, который выполнялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения CuK_α, шаг сканирования 0.02°, время накопления в точке 1 с. Кристаллические фазы в исследуемых порошковых образцах идентифицировали, используя базу данных JCPDS. Скорость съемки дифрактограмм составляла 1 град/мин в непрерывном режиме и 0.001 град/с в дискретном режиме. При съемке дифрактограмм применялся фильтр β-излучения из железа. Состав контролировался с помощью РФА по методу, описанному в работах [16, 17]. В этом методе контролируется положение рефлекса 102 в зависимости от содержания серы.

Значения намагниченности и кривые перемагничивания получены на установке Quantum Design MPMS-XL при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований образцов сразу после синтеза приведены в предыдущей работе [16].

Фазовый состав образцов после длительной выдержки приведен на рис. 1.

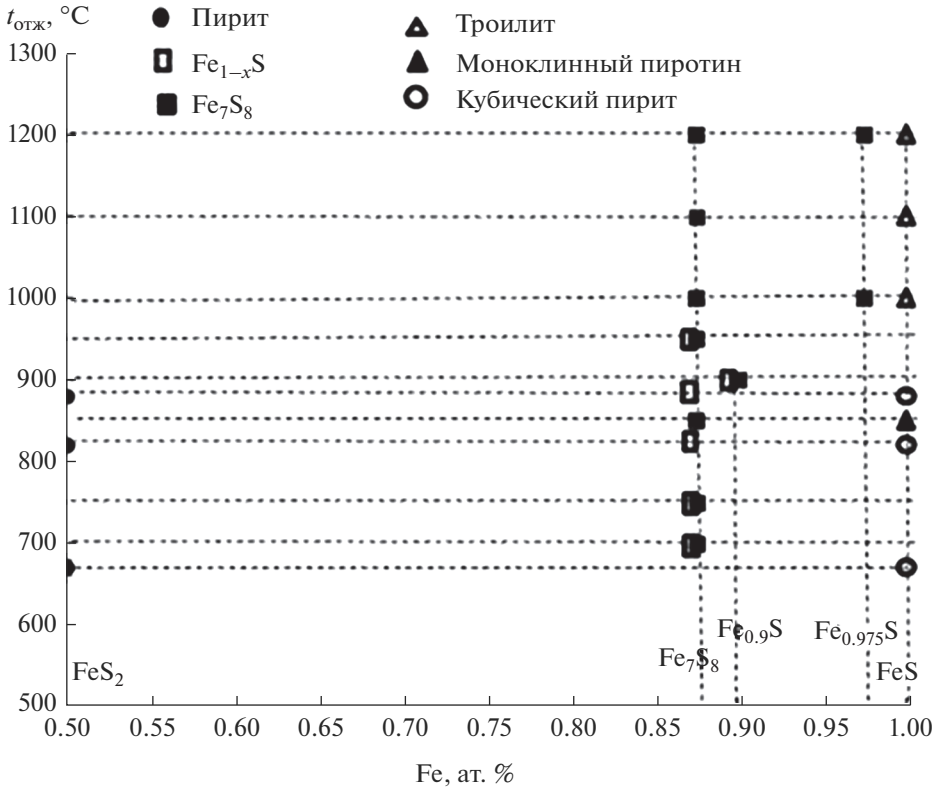

Рис. 1. Фазовый состав выдержанных образцов, полученных при различных температурах отжига пирита.

Дифрактограммы образцов, отожженных при температурах 670, 850 и 1200°C, представлены на рис. 2.

При $t_{отж}$ = 670°C образцы содержат пирит FeS_2 и фазу FeS, которая идентифицируется как кубический пирит.

Повышение $t_{отж}$ до 850°C приводит к образованию гексагональной фазы пирротина $Fe_{0.875}S$ и моноклинного пирита FeS. При конечной температуре отжига 1200°C образец содержит фазы $Fe_{0.875}S$, $Fe_{0.975}S$ и троилит FeS.

Изменение фазовых соотношений пирротинов после длительной выдержки хорошо проявляется на намагниченности образцов (рис. 3).

Рост намагниченности в интервале температур отжига 500–650°C объясняется тем, что образцы на этом участке двухфазные, состоят из парамагнитного пирита и ферримагнитного пирротина. С увеличением $t_{отж}$ происходит уменьшение содержания пирита с одновременным увеличением фаз пирротинов (в соответствии с результатами работ [16, 18–20]). При повышении температуры отжига до 700–850°C в образцах наблюдается наибольшая величина намагниченности, при дальнейшем повышении $t_{отж}$ намагниченность уменьшается. Это связано с уменьшением количества вакансий и уменьшением их взаимодействия, т. к. увеличивается расстояние между ними – именно эти факторы определяют суммарный магнитный момент.

Вид петли гистерезиса выдержанного образца, полученного при $t_{отж}$ = 1000°C (рис. 3б), указывает на наличие в нем ферромагнитной и антиферромагнитной фаз. Аналогичные магнитные характеристики проявляют образцы, полученные при 1100 и 1200°C. Наличие ферромагнитных свойств у этих образцов связано с выдержкой, так как исходные образцы, полученные при этих температурах, были антиферромагнитными.

Полученные результаты позволяют предположить, что метастабильные пирротины в изотермических условиях на воздухе переходят со временем в стабильные фазовые состояния. В зависимости от $t_{отж}$ в составе образцов могут содержаться различные сочетания соединений $Fe_{0.975}S$, $Fe_{0.950}S$, $Fe_{0.909}S$, $Fe_{0.900}S$, $Fe_{0.875}S$, FeS, FeS_2.

Из анализа дифрактограмм следует, что метастабильные пирротины со временем могут переходить в различные модификации стабильных пирротинов и FeS, которые в зависимости от температуры отжига могут представлять собой моноклинный или кубический пирит либо троилит.

Полученные фазы находятся в соответствии с ранее известными состояниями пирротинов, которые наблюдались в природных минералах [21–23]. Наличие этих фаз также соответствует фазовой диаграмме, которая приведена в работе [21]. Как показано ранее [16], сразу после синтеза образцов происходит перераспределение ионов серы в структуре и в результате образуются метастабильные и стабильные фазы. С течением времени метастабильные фазы переходят в стабильные, на-

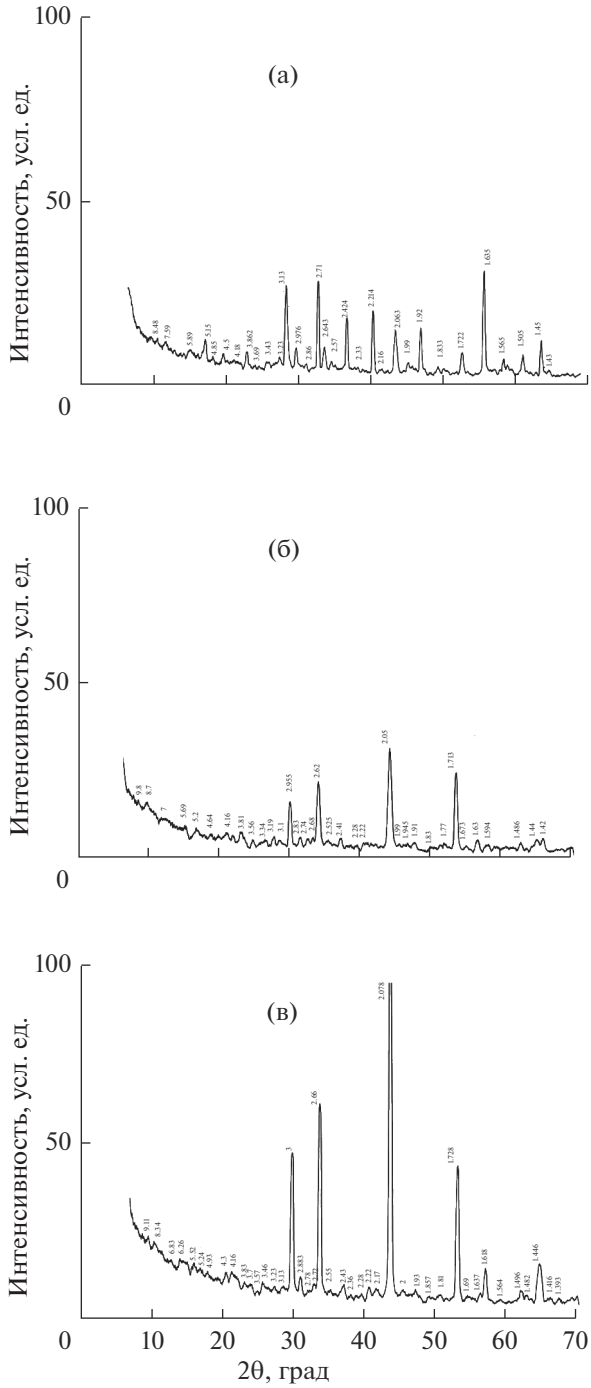

Рис. 2. Дифрактограммы выдержанных образцов, полученных при температурах 670 (а), 850 (б), 1200°C (в).

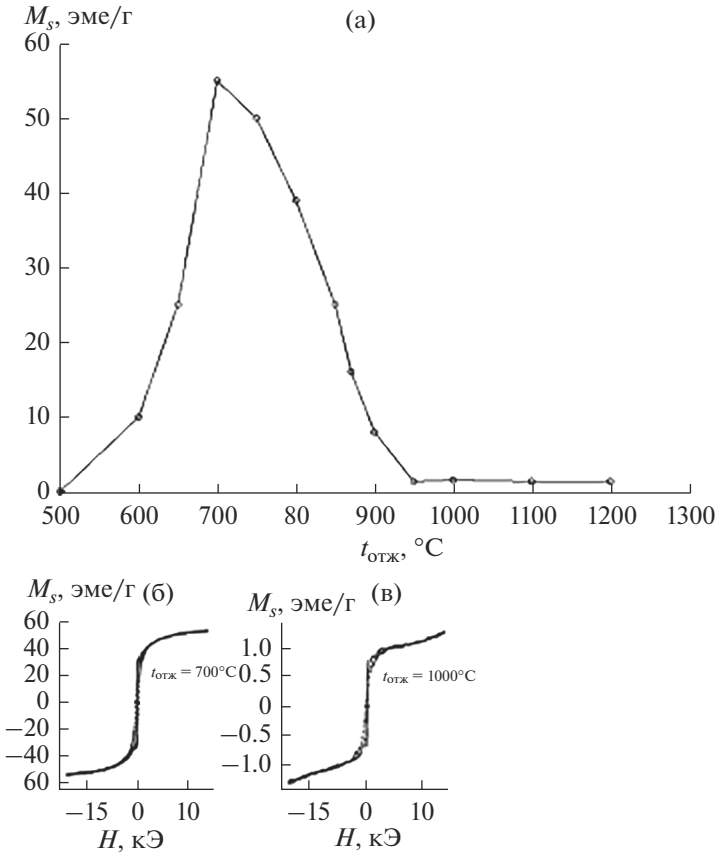

Рис. 3. Зависимости удельной намагниченности насыщения выдержанных образцов от температуры их получения (а) и петли гистерезиса образцов, полученных при 700 (б), 1000°C (в).

пример: $Fe_{10}S_{11}$, Fe_9S_{10}, Fe_7S_8, отличающиеся определенной симметрией расположения катионных вакансий [21–23].

Отсюда следует, что диаграмма метастабильных состояний переходит в диаграмму стабильных фазовых состояний за счет распада, например, одной метастабильной фазы на две или три фазы, хотя непосредственно после синтеза в системе образовалось не более двух фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных данных можно сделать вывод, что при длительной выдержке пирротинов, полученных в результате отжига пирита при разных температурах, в изотермических условиях при наличии атмосферы происходит переход от метастабильных к стабильным фазам соединений Fe и S. Из проведенного анализа также следует, что метастабильные пирротины могут переходить в стабильные фазы пирротинов и FeS при обычных атмосферных условиях без внешних воздействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rickard D., Luther G.* Chemistry of Iron Sulfides // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 514–565.
2. *Новиков Г.В., Егоров В.К., Соколов Ю.А.* Пирротины: кристаллическая и магнитная структура. М.: Наука, 1988. 183 с.
3. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966. Т. 5. 306 с.
4. *Ward J.C.* The Structure and Properties of Some Iron Sulphides // Rev. Pure Appl. Chem. 1970. V. 20. P. 175–206.
5. *Fleet M.E.* Structural Aspects of the Marcasite-Pyrite Transformation // Can. Mineral. 1970. V. 10. P. 225–231.
6. *Gait R.I., Dumka D.* Morphology of Pyrite from the Nanisivik Mine, Baffin Island, Northwest Territories // Can. Mineral. 1986. V. 24. P. 685–688.
7. *Ono S., Kikegawa T.* High-Pressure Study of FeS, between 20 and 120 GPa, Using Synchrotron X-Ray Powder Diffraction // Am. Mineral. 2006. V. 91. P. 1941–1944.
8. *Avril C., Malavergne V., Caracas R., Zanda B., Reynard B., Charon E., Bobocioiu E., Brunet F., Borensztajn S., Pont S., Tarrida M., Guyot F.* Raman Spectroscopic Properties and Raman Identification of CaS–MgS–MnS–FeS–Cr_2FeS_4 Sulfides in Meteorites and Reduced Sulfur-Rich Systems // Meteoritics Planetary Sci. 2013. V. 48. P. 1415–1426.

9. *Skála R., Císařová I., Drábek M.* Inversion Twinning in Troilite // Am. Mineral. 2006. V. 91. P. 917–921.

10. *Wang H., Salveson I.* A Review on the Mineral Chemistry of the Non-Stoichiometric Iron Sulphide, $Fe_{1-x}S$ ($0 \le x \le 0.125$): Polymorphs, Phase Relations and Transitions, Electronic and Magnetic Structures // Phase Transitions. 2005. V. 78. P. 547–567.

11. *Onufrienock V.V., Zvegintzev A.G.* Temperature Magnetic Hysteresis of Pirrotines // Geomagnetizm Aeronomiya. 1981. V.21. P. 575–577.

12. *Онуфриенок В.В., Звегинцев А.Г.* Магнитные свойства и кристаллическая структура сульфидов железа в интервале составов $FeS–FeS_{1.18}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 3. С. 366–371.

13. *Дорогина Г.А., Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Балакирев В.Ф.* Термические и термомагнитные свойства пирротинов // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 349–355.

14. *Lilies D.C., de Villiers J.P.R.* Redetermination of the Structure of 5C Pyrrhotite at Low Temperature and at Room Temperature // Am. Mineral. 2012. V. 97. P. 257–261.

15. *Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Vershinin A.Д.* Thermal Expansion and Phase Transformations of Natural Pyrrhotite // Russ. J. Inorg. Mater. 2008. V. 44. P. 506–511.

16. *Звегинцев А.Г., Онуфриенок В.В.* Особенности магнитных свойств пирротинов, образовавшихся в результате разложения пирита // Геомагнетизм и аэрономия. 1981. Т. 21. № 4. С. 763–765.

17. *Fleet M.E.* On the Lattice Parameters and Superstructures of Pyrrhotites // Am. Mineral. 1968. V. 53. P. 1346.

18. *Morimoto N., Nakazawa H., Nishiguchi K., Tokonami M.* Stoichiometric Compauns with Composition $Fe_{n-1}|S_n$ ($n > 8$) // Science. 1970. V. 168. P. 964–966.

19. *Arnold R.G.* The pyrrhotite–Pyrite Relationship // Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab. 1956. V. 55. P. 177–183.

20. *Arnold R.G.* Equilibrium Relation between Pyrrhotite and Pyrite from 325 to 743°C // Econ.Geol. 1962. V. 57. P. 72–90.

21. *Kullerud G., Yoder H.S.* Pyrite Stability Relutions in the Fe–S System // Econ. Geol. 1959. V. 54. P. 533–572.

22. *Gronvold F., Haraldsen H.* On the Phase Relations of Synthetic and Natural Pyrrhotites (Fe_{1-x}–S) // Acta Chem. Scand. 1952. V. 6. P. 1452–1469.

23. *Izawa E.* Crystallography and Stability of Pyrrhotites // Econ. Geol. 1975. V. 70. P. 824–833.