

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 550.382.3:621.318.1

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПИРИТА  
И УСЛОВИЙ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ

© 2021 г. В. В. Онуфриенко<sup>a, \*</sup>, А. В. Чжан<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Красноярский государственный аграрный университет, пр-т Мира, 90, Красноярск, 660049 Россия

<sup>b</sup>Сибирский федеральный университет, Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия

\*e-mail: VOnufriyuk@yandex.com

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 28.02.2021 г.

Принята к публикации 01.03.2021 г.

Методами ядерного гамма-резонанса, рентгенофазового и термогравиметрического анализа в совокупности с термомагнитными исследованиями изучен процесс формирования пирита. Установлено, при каком содержании серы в шихте начинает образовываться пирит, плавно или прерывисто происходит рост этой фазы с увеличением содержания серы, какие еще при этом образуются минералы, а также при каком содержании серы в шихте сопутствующие минералы практически исчезают и формируется пирит (и, очевидно, остается в шихте сера). Согласно диаграмме Fe–S, пирит образуется в интервале от 37.4 до 60.05 мас. % серы, т.е. появляется только выше некоторой критической массы серы в образцах. Чистый пирит получен при содержании серы в шихте от 60.05 мас. % и выше. Синтез проведен в вакууме (~1 Па) в кварцевых ампулах при температуре 1273 К. Согласно результатам исследований, пирит (FeS<sub>2</sub>) образуется из пирротина и в пирротине. Возможно применение полученных данных в космохимии.

**Ключевые слова:** сульфидные минералы, синтез, термогравиметрический анализ

**DOI:** 10.31857/S0044457X21070102

ВВЕДЕНИЕ

Минерал сульфида железа – пирит (FeS<sub>2</sub>) – широко распространен в горных породах, особенно среди золотоносных руд. Считается, что он сформирован в результате гидротермальных процессов и влияния различных экзогенных факторов [1–3]. Например, распространенные подводные пиритовые отложения в иловом слое упоминаются в работах [4, 5]. Генезис и история происхождения этого минерала очень важны с точки зрения понимания процессов образования не только золотоносных, но и других руд.

Атомы железа в структуре пирита создают графенцентрированную кубическую подрешетку, в то время как атомы серы занимают как центр элементарной ячейки, так и центры ее краев. Структура пирита может рассматриваться как структура типа NaCl, где натрий замещен железом, а хлор – серой. Оси “гантели” из двух атомов серы наклонены к направлению (100) вдоль четырех тройных непересекающихся осей конструкции. Параметр *a* идеальной элементарной ячейки пирита равен 5.41 Å. Следовательно, пирит имеет кубическую кристаллическую структуру, где анионы образуют двухвалентные “гантели” из двух атомов серы [6].

Отметим, что в базовой ячейке такого минерала сульфида железа, как пирротин (Fe<sub>1–n</sub>S), сера представлена одним двухвалентным ионом, а в структуре пирита атомы серы образуют дублеты – двухвалентные фигуры в форме гантелей [7, 8]. Таким образом, анионные вакансии в структуре пирита, в отличие от пирротина, означают отсутствие серных дублетов, а не только ионов серы, как в пирротине. Рождение анионных и катионных вакансий искажает кристаллическую структуру минерала, иногда настолько сильно, что его элементарные ячейки теряют свою кубическую форму. Исследования симметрии кристаллических ячеек таких кристаллов пирита позволили выявить триклинную сингонию элементарных ячеек, не характерную для обычного пирита [9].

Идеально структурированный пирит в мессбауэровских спектрах показывает две четко расположенные линии одинаковой интенсивности (дублет). Мессбауэровские спектры реальных кристаллов пирита демонстрируют две линии различной интенсивности и ширины. Кроме того, в некоторых случаях может появиться и третья линия [10]. Все это указывает на искажение кристаллической структуры и образование катионных и анионных вакансий в кристаллической

структуре пирита. Влияние вакансий на кристаллическую матрицу пирита изучалось фрагментарно, хотя существуют такие исследования для других материалов [11]. Например, влияние катионных вакансий на кристаллохимические свойства неорганических материалов подробно описано в статьях [12–15]. Все это важно для понимания условий формирования соединений пиритовой группы.

Существует точка зрения, что при определенных условиях пирит может образоваться в результате самопроизвольной реакции железа и серы при низкой температуре. Некоторые авторы утверждают, что хотя низкотемпературный синтез и возможен, он неизбежно приведет к образованию анизотропного пирита [16]. Это означает, что процесс образования пирита в таких условиях имманентно создает анионные или катионные вакансии в его структуре, которые и создают искажения кристаллической решетки [17, 18].

В работах [19, 20] показано, что в условиях высоких температур возникают более симметричные кристаллы пирита, хотя вакансии в их структуре могут возникать и в этом случае. Согласно многолетним экспериментальным исследованиям, предположение о самопроизвольном образовании пирита в результате реакции железа с серой представляется обоснованным. Необходимо наличие промежуточных звеньев – цепочки минеральных превращений. Этот факт подтверждается рядом экспериментальных работ [21, 22], в которых детально представлен процесс последовательной конверсии некоторых минералов, приводящий к образованию пирита. Перед образованием пирита ионы серы должны сначала создать фигуры в виде гантелей. Это связано с определенными процессами, которые заставляют ионы серы создавать такие связи. Например, низкотемпературное образование пирита может произойти естественным образом из пирротина с высокой плотностью катионных вакансий в его структуре, т.е. пирротина в неравновесном состоянии [17]. Отметим, что пирит не может существовать при температуре выше 398°C, поэтому и высокотемпературный синтез пирита невозможен. Таким образом, вопрос о происхождении пирита до сих пор остается актуальным.

Цель настоящей работы – уточнить границы возникновения пирита на диаграмме Fe–S; показать наличие прерывистых и непрерывных областей образования пирита в системе Fe–S при изменении серы от 0 до 65%, а также дать объяснение этому явлению; предложить метод синтеза пирита, не содержащий других минералов, кроме чистой серы; установить сульфидные минералы, сопутствующие образованию пирита, а также указать участки на диаграмме Fe–S, где они реализуются.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент осуществляли в муфельной печи с пошаговой установкой температуры от 100 до 1200°C с интервалом 100°C. Исходными веществами служили медицинский порошок кристаллической серы (х. ч.) и порошок железа (х. ч.). Размер зерен порошков железа и серы составлял  $<10^{-4}$  м, однако они не были рентгеноаморфными, и чистоту порошков контролировали рентгеновскими методами. Для создания вакуума применяли форвакуумный насос, а для изготовления ампул для синтеза пирита использовали кварцевые трубки с толщиной стенок не менее 4 мм. Ампулы изготавливали в стеклодувной мастерской (с таким расчетом, чтобы образец массой ~2 г занимал не более 1/10 объема ампулы) и после загрузки отмеренных на весах компонентов и откачивания воздуха запаивали.

Фактический материал был представлен в виде образцов, полученных в результате синтеза в вакууме (~1 Па) прямым спеканием в муфельной печи тщательно перемешанной медицинской серы и железа, помещенных в кварцевые ампулы, при температуре 1273 К.

Таким образом был синтезирован не только пирит, но и сопутствующие его формированию минералы: троилит, а также различные фазы пирротина.

Термомагнитные измерения проводили в вакууме (~1 Па) на баллистической установке в магнитном поле напряженностью 1 кЭ при температурах от 20 до 360°C.

Спектры ядерного гамма-резонанса (мессбауэровские спектры) регистрировали на спектрометре с равноускоренно движущимся источником  $\text{Cr}(\text{Co}^{57})$  активностью ~20 мкюри в интервале температур 77–300 К.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов проводили на приборе XRD-7000S (Shimadzu), работающем при 40 кВ и 40 мА. Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с длиной волны  $\lambda = 1.541840 \text{ \AA}$ , а также  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение с длиной волны  $\lambda = 1.788996 \text{ \AA}$ . Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения прибора и международных картотек рентгеновских дифрактограмм ICDD.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью системы SDTQ600 V20.5 Build 15 при нагревании до 720°C в потоке аргона (30 мл/мин). Образец содержался в тигле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для дифференциальной сканирующей калориметрии. Используемая методика измерения и оборудование позволяли обнаружить изменение веса с точностью  $\pm 0.1$  мкг. Температуру контролировали с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

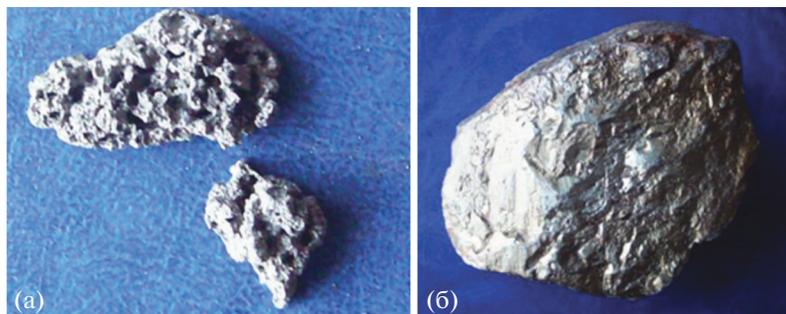


Рис. 1. Синтезированный (а) и природный (б) пирит.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате опытов получены образцы, содержащие пирит. На рис. 1 показан синтезированный и природный пирит.

На рис. 2б представлена рентгеновская дифрактограмма образца, содержащего 28.6% серы и 71.3% железа. Он состоит из 19.4% чистого железа ( $\alpha$ -Fe), доля которого зависит от содержания серы и падает до нуля при содержании серы ~36.47%. В образце присутствуют также фазы  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , содержание которых составляет 75.0 и 3.8%. Химический состав этих фаз представляют формулами  $\text{FeS}$  и  $\text{Fe}_{0.975}\text{S}$ . Фазы  $\beta_1$  и  $\beta_2$  отличаются параметрами элементарной ячейки, а их соотношение зависит от содержания серы шихте. Следует отметить наличие в образце фазы  $\beta_7$  (~1.8%), состав которой отвечает формуле  $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$  ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ). В узкой области 36.47% S существует одна антиферромагнитная  $\beta_1$ -фаза ( $\text{FeS}$ , троилит). С повышением содержания серы процентное соотношение фаз изменяется. В интервале 36.47–37.36 мас. % серы существуют три фазы:  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_7$ , содержание которых зависит от содержания серы шихте.

На рис. 2а представлена рентгеновская дифрактограмма образца, содержащего 36.9% серы и 63.0% железа. В образце исчезает чистое железо ( $\alpha$ -Fe), однако присутствуют фазы  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_7$ , содержание которых составляет 75.1, 12.9 и 11.8% соответственно. В интервале от 37.4 до 40.8% серы в некоторых образцах отмечается появление пирита, содержание которого имеет тенденцию к росту при увеличении содержания серы шихте.

На рис. 2в представлена рентгеновская дифрактограмма образца, содержащего 40.7% серы и 56.8% железа. В образце исчезает  $\beta_2$ -фаза и фиксируется наличие 19.1% пирита ( $\gamma$ ), в спектре присутствуют рефлексы  $\beta_1$ - и  $\beta_7$ -фаз, содержание которых в данном образце составляет 7.4 и 73.4% соответственно. Фаза троилита определяется достаточно уверенно, и это вызывает определенный интерес, поскольку в образцах с таким содержанием серы троилит раньше не наблюдался.

Область составов от 37.36 до 40.8% серы интересна не только появлением пирита, но и тем, что рефлексы пирита исчезают в ряде рентгеновских дифрактограмм. Это происходит в тех случаях, когда образуются сульфидные минералы гомогенного состава, например, пирротин состава  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ ,  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ ,  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  или  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ .

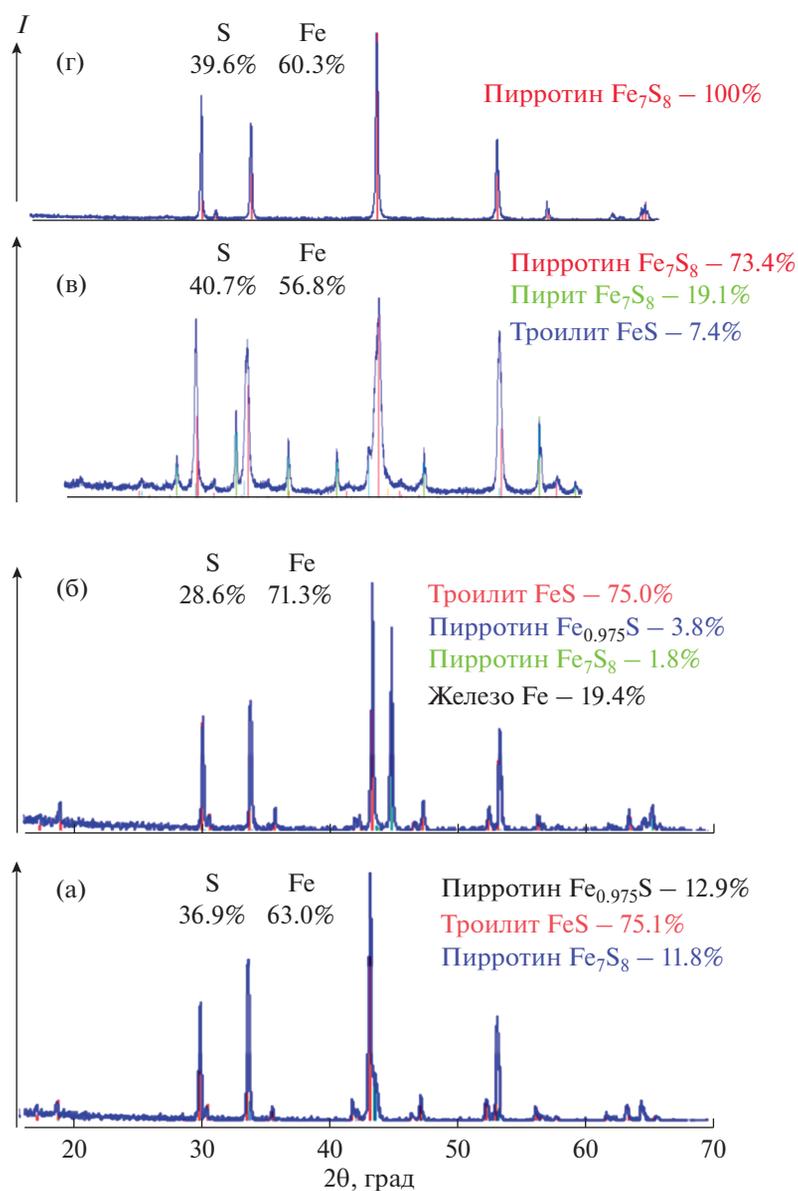
На рис. 2г представлена рентгеновская дифрактограмма подобного гомогенного образца, содержащего 39.6% серы и 60.3% железа. В образце фиксируется наличие только одной  $\beta_7$ -фазы, содержание которой составляет 100%. В образцах, в которых содержание серы составляет 37.61 мас. %, в результате синтеза образуется только одна антиферромагнитная фаза  $\beta_3$ . Состав фазы  $\beta_3$  можно представить формулой  $\text{Fe}_{0.95}\text{S}$ , с увеличением содержания серы эта фаза быстро исчезает.

При дальнейшем увеличении серы в системе образуется ферромагнитная фаза  $\beta_6$ , в которой, как показали спектры ядерного гамма-резонанса, степень упорядочения вакансий по подрешеткам зависит от состава. Фаза  $\beta_6$  образуется в области от 38.7 до 39.6% Fe. При этом параметры элементарной ячейки этой фазы изменяются плавно в зависимости от процентного содержания Fe.

В образцах, содержащих более 40.8% серы, зафиксировано наличие двух фаз: пирротина ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) и пирита ( $\text{FeS}_2$ ).

На рис. 3 представлены кривые термогравиметрического анализа образца, содержащего 44.03% серы в шихте, т.е. состоящего из пирита и пирротина. На оси  $x$  показаны температура, выраженная в  $^{\circ}\text{C}$ , и время от начала эксперимента, через которое она достигнута.

Кривая 2 на рис. 3, снятая при нагревании образца до  $560^{\circ}\text{C}$  в проточном аргоне, показывает наличие четырех эндотермических эффектов ( $A$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $F$ ) с начальной/максимальной температурой  $92/106$ ,  $223/238$ ,  $304/315$  и  $470/515^{\circ}\text{C}$  соответственно, а кривая 1 – изменение массы образца при этих эффектах (точки  $A'$ ,  $B'$ ,  $D'$ ,  $F'$  соответственно). Точка  $C$  ( $C'$ ) соответствует полиморфному переходу  $\beta_7$ – $\beta_7'$ , но в данном случае он не



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы синтезированных сульфидов железа разного фазового состава с различным содержанием серы в образцах.

фиксируется (этот переход описан ниже при рассмотрении рис. 4).

Из этих четырех эндотермических эффектов только последний не вызывает никаких вопросов и индексируется однозначно — этот эффект соответствует процессу разложения пирита ( $F$  и  $F'$ ). Этот факт хорошо согласуется с фазовыми диаграммами сульфидов.

В работе [23] показано, что самая низкая температура эндотермического эффекта ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) обусловлена удалением влаги, сорбированной высушенным образцом на этапе подготовки (точка  $A'$  на кривой 1 и точка  $A$  на кривой 2). В этой же работе [23] утверждается, что пик при  $238^\circ\text{C}$  (точ-

ка  $B'$  на кривой 1 и точка  $B$  на кривой 2) обусловлен  $\gamma$ -переходом, сопровождающимся резким увеличением магнитной восприимчивости гексагонального пирротина при структурных переходах от NC- к NA-политипам. Хотя данный факт и вызывает сомнения, так как температура  $\gamma$ -перехода заметно выше ( $\sim 275^\circ\text{C}$ ), у авторов нет объяснения, поэтому вынуждены согласиться. Этот пик (точка  $B$  на кривой 2) в работе [24] трактуется как процесс перераспределения катионных вакансий в базисных плоскостях кристаллической структуры типа  $\text{NiAs}$ , что, на взгляд авторов, является более убедительным. Согласно [25],  $\gamma$ -переход сопровождается перераспределением кати-

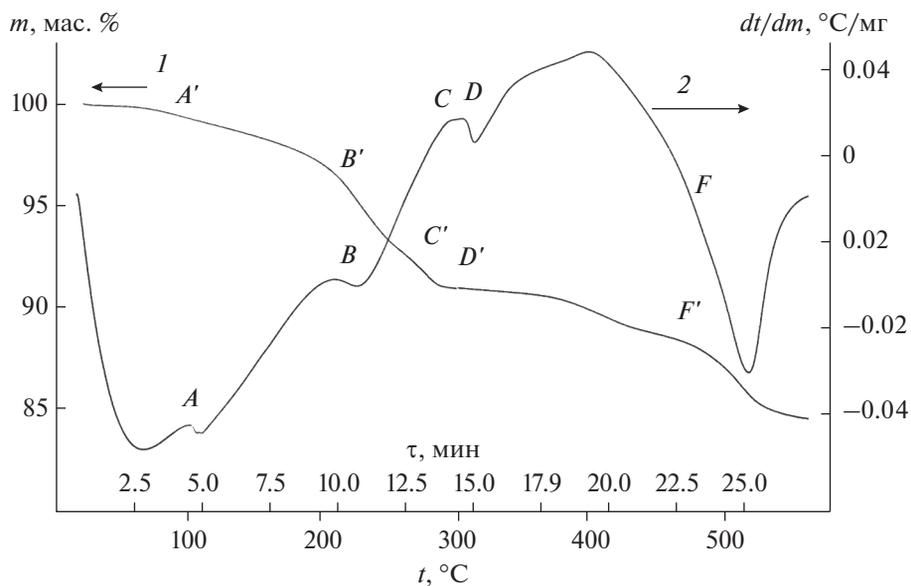


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа образца, содержащего 44.03% серы.

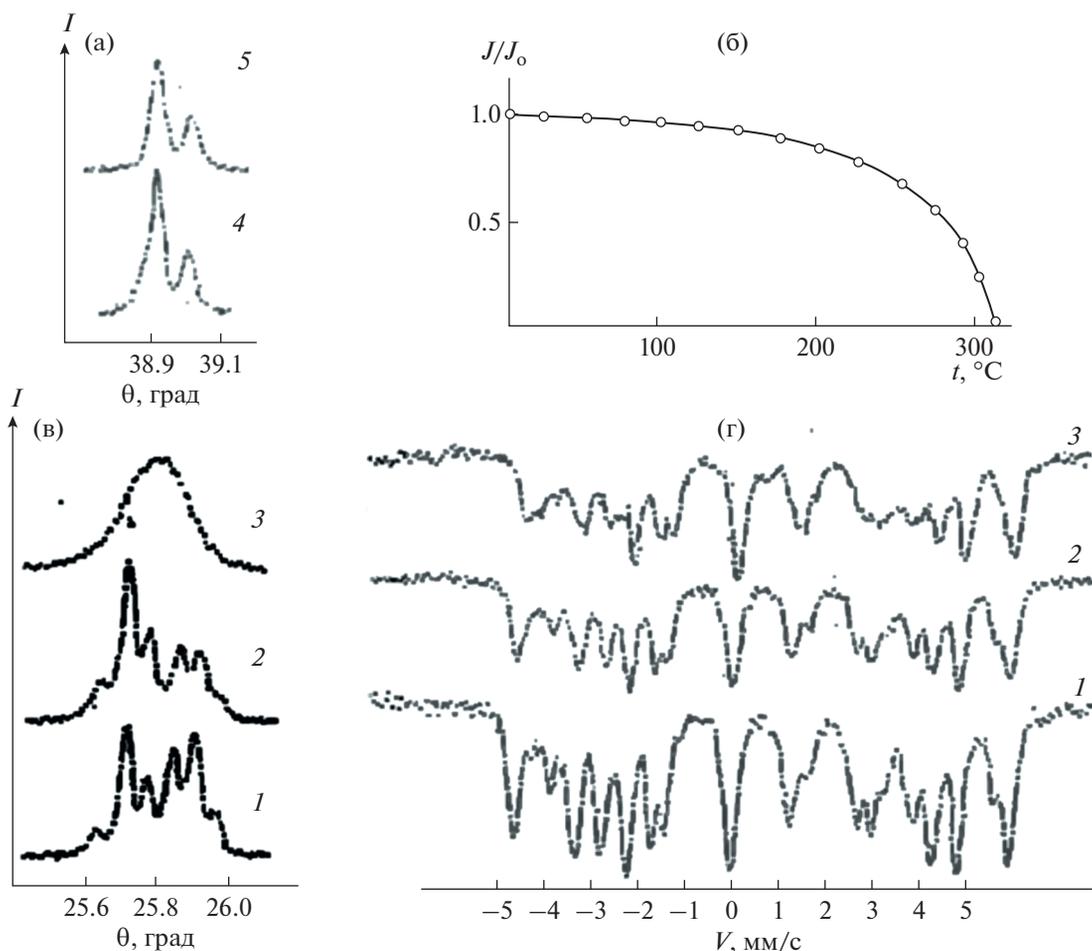


Рис. 4. Мессбауэровские спектры (г) и рентгеновские рефлексы (102) (в) пирротина  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  в исходном состоянии (1), после закаливания от  $320^\circ\text{C}$  (3), последующего нагревания до  $320^\circ\text{C}$  и медленного охлаждения до  $20^\circ\text{C}$  (2); соответствующие рентгеновские рефлексы (004) пирротина (а) в исходном (4) и конечном (5) состояниях; кривая относительной намагниченности пирротина  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  при нагревании до  $320^\circ\text{C}$  и медленном охлаждении до  $20^\circ\text{C}$  (б).

онных вакансий между базисными плоскостями (вдоль кристаллографической оси  $c$ ). Этот процесс вызывает резкий рост намагниченности, в то время как при перераспределении вакансий в базисных плоскостях рост намагниченности не наблюдается. Спад на кривой  $I$  в районе точки  $B'$  можно объяснить выходом из образца свободной серы. Отметим, что при структурных переходах от  $NC$ - к  $NA$ -политипам у гексагонального пирротина изменяется и распределение вакансий.

Эндотермический эффект с началом при  $302^\circ\text{C}$  и минимумом при  $315^\circ\text{C}$  состоит из одного пика (точки  $D'$  и  $D$ ). В работе [23] утверждается, что этот эндотермический эффект обусловлен переходом пирротина в структуру  $1C$  (базисная структура типа  $NiAs$ , состоящая из двух анионов и двух катионов и не содержащая структурных искажений), образованием пирита ( $\beta$ -превращение), а также магнитным разупорядочением (антиферромагнитный—парамагнитный переход) в пирротине при температуре Нееля ( $T_N$ ). С этим утверждением можно было согласиться, если бы не один факт — образование пирита из пирротина при данной температуре. Изучение образования пирита является задачей настоящей работы.

Были проведены детальные исследования пирротина, представленного фазой  $\beta_7$ . Из синтезированных образцов был отобран пирротин, обладающий моноклинной структурой. Для повышения чувствительности мессбауэровские исследования проводили при температуре жидкого азота ( $-195.8^\circ\text{C}$ ). Для этой же цели в рентгеновском аппарате лампа с медным антикатодом была заменена на лампу с антикатодом из кобальта. Анализ термомангнитных свойств проводили на термобаллистической установке в поле  $1\text{ кЭ}$  в интервале температур  $20$ – $320^\circ\text{C}$  с созданием вакуума в ампуле с образцом при помощи форвакуумного насоса.

Факт, что пирротин состава  $Fe_7S_8$  может существовать в двух полиморфных фазовых состояниях ( $\beta_7$  и  $\beta_7'$ ) известен давно (например, работа [8]), однако образование пирита неизбежно должно привести к изменению химического состава пирротина, и этот факт необходимо проверить.

Пирротин в фазовом состоянии  $\beta_7$  подвергали нагреванию в вакууме до температуры  $320^\circ\text{C}$  (рис. 4в, 4г, кривые  $I$ ), затем резко охлаждали до температуры жидкого азота  $\sim -195.8^\circ\text{C}$  (закалка). В результате пирротин переходил в другое фазовое состояние —  $\beta_7'$  (рис. 4в, 4г, кривые  $3$ ). После этого пирротин снова нагревали до  $320^\circ\text{C}$  и медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью  $10\text{ град/мин}$  (рис. 4в, 4г, кривые  $2$ ).

Рефлекс  $(102)$  наиболее чувствителен к изменению сингонии пирротина. Вид профилей этого

рефлекса на рис. 4в (кривая  $I$ ) доказывает, что исходный пирротин действительно обладает моноклинной структурой: одиночный рефлекс  $(102)$  гексагонального пирротина расщеплен на несколько близкорасположенных рефлексов, из которых четыре имеют хорошее разрешение на рентгеновских дифрактограммах. После полиморфного превращения образовался пирротин с гексагональной структурой (одиночный рефлекс  $(102)$  на рис. 4в (кривая  $3$ ), который после нагревания образца опять превращался в моноклинный пирротин (рис. 4в (кривая  $2$ )).

На рис. 4а (кривые  $4$  и  $5$ ) показан рентгеновский рефлекс  $(004)$  пирротина в исходном и конечном состояниях соответственно. По угловому положению этого рефлекса состав пирротина можно контролировать с точностью до третьего знака после запятой (значение  $x$  в формуле  $FeS_x$ ). Данный рефлекс особо чувствителен к составу пирротина. Это объясняется тем, что при изменении химического состава от  $FeS$  до  $Fe_7S_8$  межатомные расстояния  $Fe$ — $Fe$  в направлении оси  $c$  изменяются от  $2.85$  до  $2.82\text{ \AA}$ , при этом межатомные расстояния вдоль оси  $a$  остаются практически неизменными ( $3.44\text{ \AA}$ ). В угловом положении данного рефлекса заметных изменений не наблюдается, что невозможно при выпадении пиррита. Можно заключить, что угловое положение рефлекса  $(004)$  и химический состав пирротина практически не изменяются, следовательно, пиррит не образуется.

В мессбауэровских спектрах моноклинного пирротина при этой температуре хорошо разрешаются линии от ионов железа в трех позициях:  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  и  $\Omega_3$  (рис. 4г, кривая  $I$ ). Эти позиции соответствуют упорядоченному состоянию вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях.

Катионы в такой структуре имеют соответственно  $0$ ,  $2$  и  $4$  вакансии во второй координационной сфере (в позициях  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  и  $\Omega_3$ ). Такие позиции соответствуют локальным магнитным полям  $305$ ,  $275$  и  $225\text{ кЭ}$  на ядрах. Расчет заселенности позиций в этой структуре:  $N_0 = 0.47$ ,  $N_1 = 0$ ,  $N_2 = 0.39$ ,  $N_3 = 0$ ,  $N_4 = 0.23$ . Заметим, что вакансии при случайном законе распределения должны иметь заселенности  $N_0 = 0.21$ ,  $N_1 = 0.3$ ,  $N_2 = 0.31$ ,  $N_3 = 0.14$ ,  $N_4 = 0.05$  ( $N_0$ ,  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$  — заселенности позиций без вакансий, с одной вакансией, двумя, тремя и четырьмя вакансиями соответственно).

После полиморфного превращения  $\beta_7$ — $\beta_7'$  образовался пирротин с гексагональной структурой. Мессбауэровский спектр этого пирротина представлен на рис. 4г (кривая  $3$ ). В этом спектре можно заметить линии, обусловленные ионами железа в позициях  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_3$ . Однако разрешение этих линий значительно хуже, чем в спектре ядер-

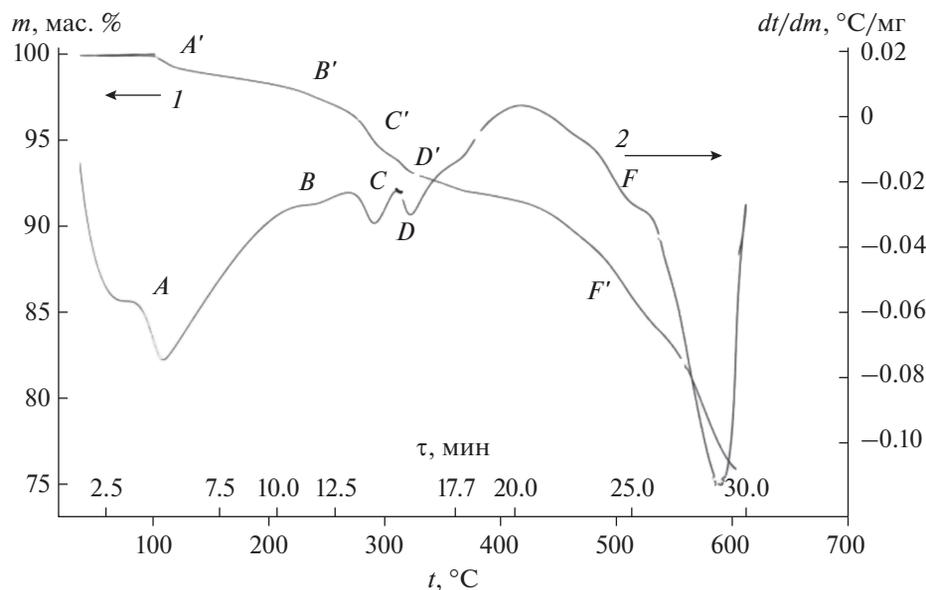


Рис. 5. Кривые термогравиметрического анализа образца, содержащего 40.06% серы.

ного гамма-резонанса моноклинного пирротина вследствие их уширения.

Уширение линий в мессбауэровском спектре этого пирротина может произойти в том случае, если вакансии в структуре гексагонального пирротина находятся в более разупорядоченном состоянии. Поэтому ионы железа, кроме позиций  $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ , занимают позиции с одной и тремя вакансиями во второй координационной сфере, хотя заселенность этих позиций гораздо меньше, чем в позициях  $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ .

На рис. 46 представлена экспериментально полученная зависимость  $I/I_0$  от температуры сульфида железа состава  $Fe_7S_8$ , обладающего моноклинной структурой в исходном состоянии. При температуре  $290^\circ C$  полиморфное превращение  $\beta_7-\beta'_7$  произошло, однако никаких изменений на кривой относительной намагниченности  $J/J_0$  не наблюдается. Этот результат позволяет предположить, что в пирротине не образуется пирит-парамагнитная  $\gamma$ -фаза. При охлаждении  $Fe_7S_8$  с различными скоростями (1, 40 град/мин) резкие изменения  $I/I_0$  при температурах  $270-320^\circ C$  также не наблюдались.

Таким образом, можно заключить, что моноклинный пирротин — это низкотемпературная фаза сульфида железа состава  $Fe_7S_8$  ( $\beta_7$ ), которая может существовать только до  $290^\circ C$ . Поэтому и при закаливании, и при медленном охлаждении моноклинного пирротина от  $320^\circ C$  зависимость  $I/I_0$  от температуры практически не изменяется несмотря на то, что при  $290^\circ C$  происходит переход  $\beta_7-\beta'_7$ . Таким образом, экспериментальные

данные (измерение кривой намагниченности при росте температуры, закаливании образца от  $320^\circ C$  и т.д.) не подтверждают факт образования пирита в пирротине при температуре  $\beta$ -превращения.

На рис. 5 представлены кривые термического анализа образца, содержащего 40.06% серы в шихте. Образец состоит из пирита (5.07%), серы (8.31%) и пирротина (86.6%). Кривая 2, снятая при нагревании образца до  $700^\circ C$  в проточном аргоне, показывает пять эндотермических эффектов с начальной/максимальной температурой  $85/100, 213/238, 283/298, 304/315$  и  $570/595^\circ C$  (точки  $A, B, C, D, F$  соответственно), а кривая 1 — изменение массы образца при этих пиках (точки  $A', B', C', D', F'$  соответственно).

Из пяти эндотермических эффектов последних ( $570/595^\circ C$ ) индексируется как процесс разложения пирротина и его переход в другие фазовые состояния (точка  $F$  на кривой 2 и точка  $F'$  на кривой 1). Большая ширина эндотермического эффекта может быть связана с разнообразием фазовых переходов в пирротине ( $\beta_7-\beta_6-\beta_5-\beta_4$ ). Потеря массы (точка  $F'$  на кривой 1) связана в том числе с выходом серы.

Первый и второй эндотермические эффекты уже объяснены выше; они имеют те же причины, что и представленные на рис. 3, а третий эндотермический эффект ( $283/298^\circ C$ ) как раз и объясняется наличием полиморфного превращения  $\beta_7-$

$\beta'_7$  (точка  $C$  на кривой 2). Четвертый эндотермический эффект ( $304/315^\circ C$ ), как отмечалось выше, соответствует магнитному разупорядочению (антиферромагнитный—парамагнитный переход) в

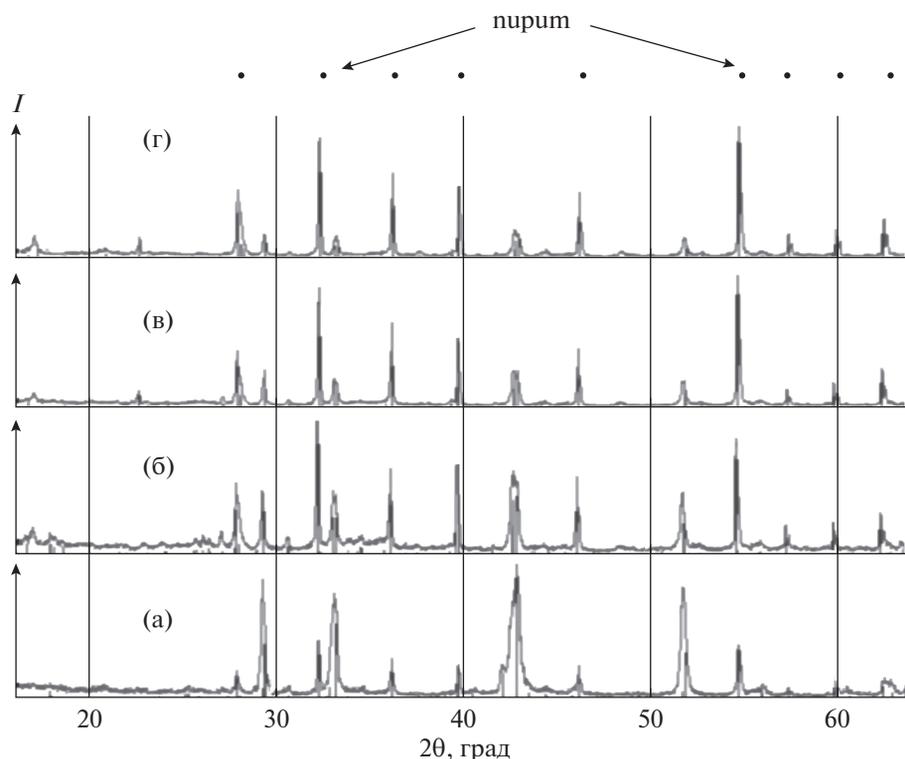


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов с содержанием серы: 40.8 (а), 44.7 (б), 49.4 (в), 51.5% (г).

пирротине при температуре Нееля (точка *D* на кривой 2). Потеря массы в этих двух случаях (точки *C'* и *D'* на кривой 1) обусловлены умень-

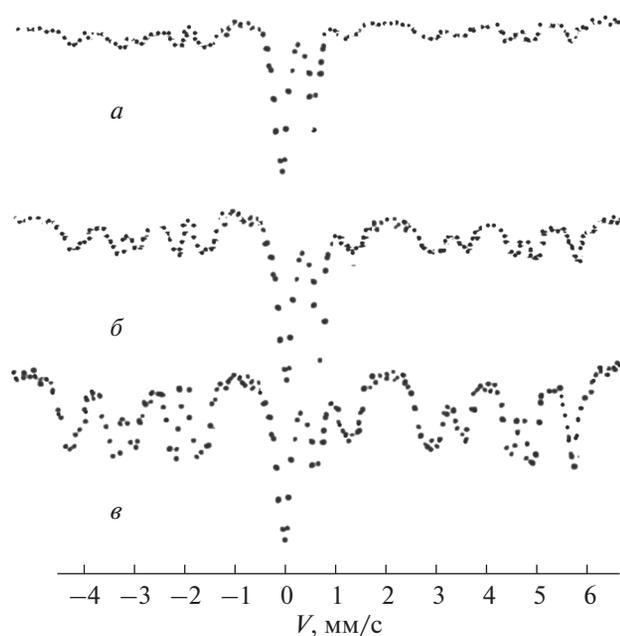


Рис. 7. Мессбауэровские спектры образцов с содержанием серы 40.8 (а), 49.4 (б), 51.5% (в).

шением свободной серы, которая фиксировалась в образце.

Как отмечалось выше, в образцах, содержащих более 43.0% серы, помимо кристаллической серы присутствуют еще две фазы – пирротин ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) и пирит ( $\text{FeS}_2$ ). На рис. 6 и 7 представлены соответственно рентгеновские дифрактограммы и мессбауэровские спектры образцов, у которых содержание серы меняется от 40.8 до 51.5%. Видно, как постепенно уменьшается содержание пирротина в образцах и растет содержание пирита. Чистый пирит получен при содержании серы в образцах 60.05%. Пирит присутствовал вместе с кристаллической серой.

На рис. 8 представлена кривая роста пиритовой фазы в зависимости от содержания серы в образцах. Видно, что она не является линейной, а описывается формулой:

$$Y = 0.094X^2 + 13.826X - 387.874 \quad (1)$$

при стандартном отклонении  $-4.24$  и значении второго момента ( $R^2$ )  $-0.98$ .

Таким образом, схему образования пирита на этом участке можно представить как:



если содержание серы в образцах более 40.8%.

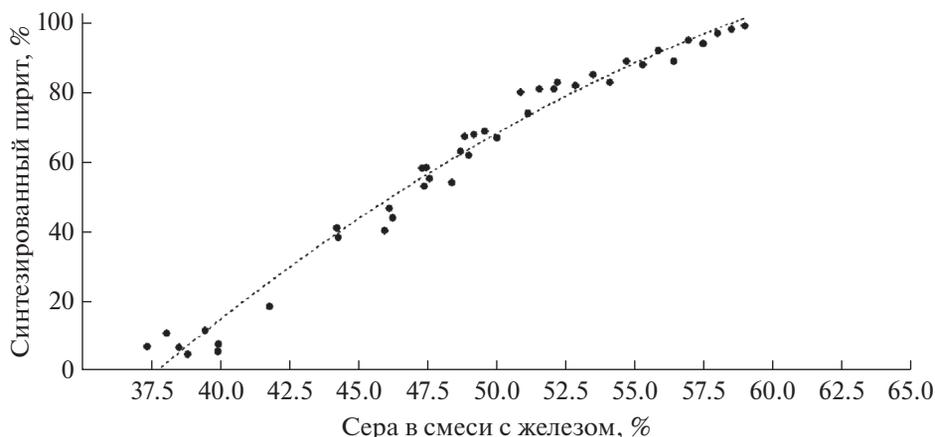


Рис. 8. Кривая роста пиритовой фазы в зависимости от содержания серы в образцах.

По аналогичной схеме после синтеза распадается пирротин с меньшим содержанием серы. Например, для образца, содержащего 36.9% серы и 63.0% железа, схему распада можно представить как:



Содержание этих фаз в данном образце, как отмечалось выше, составляет 75.1, 12.9 и 11.8% соответственно.

Общим, как уже отмечалось выше, для пирротина и пирита является наличие ионов железа в двухвалентном состоянии. Пирротин обладает структурой со слабыми искажениями, в которой часть катионных позиций вакантна. Следовательно, минерал подобен твердому раствору катионных вакансий в псевдогексагональной кристаллической структуре. Очевидно, что даже при неизменном химическом составе тип распределения вакансий может существенно влиять на физические свойства минерала. В свою очередь, распределение вакансий в структуре зависит от разного рода внешних воздействий и времени. Этим объясняется широкий спектр политипных и полиморфных превращений пирротина.

Идея трехвалентного железа постоянно возникает из-за наличия достаточно высокой (в среднем до 0.125 на один узел) концентрации катионных вакансий в структуре пирротина. Заметим, что радиус ионов трехвалентного железа существенно меньше радиуса ионов железа в двухвалентном состоянии. Следовательно, эти ионы, отличные от ионов материнской матрицы, должны быть как-то упорядочены в кристаллической структуре, образуя новые сверхструктурные состояния пирротина. Также отметим, что у трехвалентного железа заметно отличается величина локального магнитного поля на ядре. Таким образом, как методами рентгеноструктурного анализа, так и методами мессбауэровской спектроскопии

легко можно было бы обнаружить трехвалентные ионы, но в действительности они не наблюдаются в экспериментах.

Остается вопрос – как объяснить отсутствие в структуре пирротина ионов трехвалентного железа при недостаточной концентрации ионов двухвалентного железа? Образование катионной вакансии нарушает электрическую нейтральность молекулы. Происходит последующее обобществление валентных электронов и образование отличного от нуля и среднего по времени отрицательного заряда на вакантном узле. Электрическое поле на вакантном узле и отвечает за взаимодействие между вакансиями. Отчасти поэтому метастабильные минералы при неизменном химическом составе и внешних термодинамических параметрах могут переходить из одной сверхструктуры в другую, пока не достигнут минимума свободной энергии. Очевидно, что если внешние условия изменятся, то и распределение вакансий в структуре также может измениться.

По-видимому, ионы серы в зонах с повышенной концентрацией катионных вакансий образуют между собой ковалентную связь, т.е. формируется двухвалентная гантель из двух атомов серы. В этом случае два электрона присоединяют для связи уже не один ион серы, а сразу два. Таким образом, с образованием гантелей из ионов серы понижается необходимая концентрация двухвалентных ионов железа и отпадает необходимость в трехвалентном железе. Пока концентрация гантелей из атомов серы достаточно мала, фазовый переход пирротин–пирит не происходит. Но когда их концентрация достигает некоторого критического значения, реализуется фазовый переход пирротин–пирит. Следовательно, пирротин является необходимым звеном в формировании двухвалентных гантелей из атомов серы, необходимых для образования пирита. Минувя это состояние, ионы серы никогда не станут образовывать

гантели, необходимые для формирования кубической гранцентрированной структуры пирита, где они расположены на ребрах куба.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при температуре  $\beta$ -перехода (переход моноклинной структуры пирротина в гексагональную структуру) пирит не образуется из пирротина, находящегося в стабильном фазовом состоянии. Формирование пирита из пирротина возможно только из метастабильных фазовых состояний пирротина. Из стабильных фазовых состояний при нагревании пирротина пирит не образуется. Отсутствие в структуре пирротина ионов трехвалентного железа объясняется образованием двухвалентных гантелей из двух атомов серы. Получена закономерность процентного содержания пирита от содержания серы в шихте. Подтверждена возможность образования пирита не гидротермальным путем.

Можно отметить также значение проведенных экспериментов для космохимии. Например, на Венере высокая температура (500°C) и много серы (из облаков идут дожди из серной кислоты), т.е. достаточно распылить железо (Земля состоит в основном из железа), чтобы в итоге получить снижение температуры на поверхности, океаны воды и пирит на дне, образованный не гидротермальным путем<sup>1</sup>.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики им. Киренского СО РАН в области фундаментальных научных исследований.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gait R.I., Dumka D.* // Can. Mineralogist. 1986. V. 24. P. 685.
2. *Lynch G.* // Can. Mineralogist. 1995. V. 33. P. 105.
3. *Новиков Г.В., Шульга Н.А., Лобус Н.В., Богданова О.Ю.* // Литология и полезные ископаемые. 2020. № 1. С. 65.
4. *Vaughan D.J., Craig J.R.* Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge: Cambridge University Press, 1978. 493 p.
5. *Larocque A.C.L., Hodgson C.J., Cabri L.J., Jackman J.A.* // Can. Mineralogist. 1995. V. 33. P. 373.
6. *Pearson W.B.* The crystal chemistry and physics of metal and alloys. N.Y.: Wiley, 1972. 826 p.
7. *Rickard D., Luther G.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 514.  
<https://doi.org/10.1021/cr0503658>
8. *Fleet M.E.* // Can. Mineralogist. 1970. V. 10. P. 225.
9. *Bayliss P.* // Am. Mineral. 1977. V. 62. P. 1168.
10. *Manning P.G., Ash L.A.* // Can. Mineralogist. 1979. V. 17. P. 111.
11. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Иони Ю.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 3.
12. *Barma, Santosh Deb.* // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. V. 50. P. 15.
13. *Agheli S., Hassanzadeh A., Behzad V. et al.* // Int. J. Mining Sci. Technol. 2018. V. 28. P. 167.
14. *Chen S., Xiong P., Zhan W. et al.* // Miner. Eng. 2018. V. 122. P. 38.
15. *Galukhin A., Gerasimov A., Nikolaev I. et al.* // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 6777.
16. *Bai F., Liu Y., Lai C. et al.* // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 296.
17. *Дорогина Г.А., Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Балакирев В.Ф.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 349.  
<https://doi.org/10.1134/S003602361503002X>
18. *Dosovitskii A.E., Grishechkina E.V., Mikhlin A.L. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 702. [Досовицкий А.Е., Гришечкина Е.В., Михлин А.Л. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 715.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060055>
19. *Звегинцев А.Г., Онуфриенок В.В.* // Геомагнетизм и аэрономия. 1981. Т. 21. № 4. С. 763.
20. *Онуфриенок В.В., Чжан А.В.* Точечные дефекты и их влияние на физические свойства кристаллов. Красноярск, 2018. 144 с.  
<https://doi.org/10.36718/978-5-94617-446-6>
21. *Onufrienok V.V., Zvegintsev A.G.* // Inorg Mater. 1982. V. 18. № 3. P. 301.
22. *Onufrienok V.V.* // Inorg Mater. 2005. V. 41. № 6. P. 650.  
<https://doi.org/10.1007/s10789-005-0184-z>
23. *Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Вершинин А.Д.* // Неорган. материалы. 2008. № 4. С. 506.  
<https://doi.org/10.1007/s10789-008-4020-0>
24. *Onufrienok V.V.* // Soviet Phys. J. 1989. V. 32. № 4. P. 283.  
<https://doi.org/10.1007/BF00897269>
25. *Onufrienok V.V.* // ФТТ. 1981. V. 23. № 10. P. 3193.

<sup>1</sup> Википедия: Венера покрыта непрозрачным слоем облаков из серной кислоты с высокой отражающей способностью. Высокая температура поверхности обусловлена действием парникового эффекта. Основной серосодержащий газ на Венере — это двуокись серы.