

УДК 541.139:546.722'22

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКОМ ПИРРОТИНЕ ПОСЛЕ 29-ЛЕТНЕЙ ВЫДЕРЖКИ

Онуфриенок В.В.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: VOnufriynok@sfu-kras.ru

Исследовались фазовые превращения синтетического пирротина при изотермической выдержки в течении 29 лет в атмосферных условиях. На основе данных РФА выдержанных образцов предложена фазовая диаграмма с различным соотношением S/Fe в образцах. Полученные после выдержки образцы содержали гетит, сомолюнокит, пирит, смайтит, троилит и пирротин состава $Fe_{0.909}S$, $Fe_{0.950}S$, $Fe_{0.975}S$, $Fe_{0.875}S$. Доказано, что синтетический пирротин из метастабильного состояния переведен в стабильное фазовое состояние. Анализ фазовой диаграммы показал наличие антагонизма фаз выдержанного пирротина.

Ключевые слова: пирротин, катионные вакансии, сомолюнокит, гетит, фазовые соотношения, синтез

PHASE COMPOSITION OF SYNTHETIC PYRRHOTITE 29 YEARS AFTER SYNTHESIS

Onufrienok V.V.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk; e-mail: VOnufriynok@sfu-kras.ru

The phase transformation of synthetic pyrrhotite with isothermal holding for 29 years in the atmosphere. Based on data from XRF samples aged proposed phase diagram with different ratios of S / Fe in the samples. Obtained after keeping the samples contained goethite, szomolnokite, pyrite, troilite and pyrrhotite composition $Fe_{0.909}S$, $Fe_{0.950}S$, $Fe_{0.975}S$, $Fe_{0.875}S$. Proved that the synthetic pyrrhotite from the metastable state to the stable translated phase state. The analysis revealed the presence of the phase diagram of the antagonism phase aged pyrrhotite.

Keywords: pyrrhotite, cation vacancies, szomolnokite, goethite, phase relations, synthesis

Одним из природных минералов с достаточно широким ареалом распространения является пирротин, характеризующийся интервалом составов $FeS-Fe_7S_8$ [1, 10]. Этот факт, в свою очередь, заставляет искать применение пирротина в народном хозяйстве [2, 4, 8, 9], т.е. проводить с этой целью различного рода исследования свойств и фазовых превращений пирротина [3, 4, 5, 7].

Несмотря на относительно большое число статей с представленными в них результатами различного рода исследований физико-химических свойств как природных, так и синтетического пирротина, интерес к этому минералу не ослабевает, что подтверждается публикациями в журналах с высоким импакт – фактором до настоящего времени [5, 7–9]. Это объясняется, прежде всего, его специфическим кристаллографическим строением с высокой плотностью катионных вакансий [10]. В вакантные позиции, как показывают результаты РФА, часто внедряются атомы, отличные от атомов несущей матрицы (в том числе и золота). Природа примесных атомов и их концентрация может влиять на состав и, следовательно, на границы и ширину областей фазовых диаграмм. Влияние плотности различного рода точечных дефектов на содержание атомов золота как в структуре пирротина, так и в золотоносной породе, содержащей пирротин, является объектом пристального внимания и изучения. В каждом конкретном случае, фазовая диаграмма

природного пирротина, предложенная исследователем, зависит во многом от того, пирротины каких месторождений являлись объектом изучения.

Пирротины обладают кристаллической структурой типа NiAs, в которой часть катионных позиций вакантна. Катионные вакансии могут упорядочиваться, образуя сверхструктуры [1, 10]. Например, моноклинный пирротин состава Fe_7S_8 обладает элементарной ячейкой, размер которой по оси «с» в четыре раза (4С) превосходит размер базисной элементарной ячейки (1С). Сверхструктура 4С характеризуется упорядочением катионных вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях. Различный тип упорядочения катионных вакансий объясняется тем, что пирротины в стабильном фазовом состоянии не образует гомогенный твердый раствор вдоль всего композиционного ряда $Fe_{1-n}S$ ($0 \leq n \leq 0,125$). В зависимости от концентрации катионных вакансий в структуре и их упорядочения природный пирротин образует узкие области составов с различным соотношением S/Fe [1, 10]. Для синтетического пирротина в метастабильном фазовом состоянии фазовые соотношения со временем изменяются. Для получения синтетических образцов в стабильном фазовом состоянии необходимо сульфиды железа выдержать не менее 20 лет. При этих условиях в основном заканчиваются, как показывают эксперименты, диффузионные процессы, определяющие сверхструктуры

пирротинов различного химического состава. Лабораторные исследования сульфидов железа такой длительности ранее не проводились, хотя актуальность их для практики очевидна [8]. Особый интерес вызывают процессы, происходящие в пирротине в результате их длительной выдержки в атмосферных условиях [2-9].

Из вышеизложенного следует – для того, чтобы исследовать фазовые превращения в пирротине и определить области существования стабильных пирротинов, необходимо проводить эксперименты на синтетических образцах вдоль всего композиционного ряда $Fe_{1-n}S$ ($0 \leq n \leq 0,125$), выдержанных в лабораторных условиях более 25 лет. Это позволит исследовать процессы взаимодействия пирротина с атмосферой, а также исключить влияние атомов внедрения на фазовые соотношения в диаграммах. Очевидно, что для природных пирротинов этого добиться практически невозможно.

Цель исследования: исследовать фазовые превращения метастабильного пирротина при его длительном контакте с атмосферой, определить фазовые соотношения в синтезированных сульфидах железа после перевода их в стабильное фазовое состояние.

Материалы и методы исследования

Образцы для исследований готовились методом сухого синтеза спеканием расчетного количества компонент в вакууме в кварцевых ампулах при температуре 1000°C с различным режимом охлаждения. Образцы одной серии закалялись в проточной воде, а образцы второй серии охлаждались со скоростью 20%/мин. до 20°C. Полученные образцы сразу после

синтеза анализировались на дифрактометре ДРОН-3 с использованием рентгеновского излучения $Co(K\alpha)$. Скорость съемки дифрактограмм равнялась 1%/мин. в непрерывном режиме и 0,001%/с в дискретном режиме. При съемки дифрактограмм применялся фильтр β – излучения из железа.

Образцы синтезировались в 1979 году в лаборатории Института Физики им. Л.В.Киренского (г. Красноярск). После синтеза образцы выдерживались при комнатной температуре (~ 25°C) в атмосферных условиях. В 2008 году образцы были вновь исследованы в лаборатории рентгеноструктурного анализа Сибирского Федерального Университета.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате рентгеновских исследований структуры и фазового состава, как исходных образцов, так и выдержанных в течение 29 лет, установлены стабильные фазовые составы пирротина. Примесей в структуре этих пирротинов не было по условию синтеза. В рентгенограммах выдержанных образцов фиксировалось железо (α -Fe), однако ни магнетита или гематита обнаружено не было как в исходных, так и в выдержанных образцах. Отметим, что пирротины, непосредственно после синтеза, образовывали гомогенный ряд практически вдоль всего композиционного ряда $FeS - Fe_7S_8$.

На рис. 1 представлена диаграмма фазовых соотношений выдержанных 29 лет синтетических пирротинов. По оси Y показано процентное содержание различных фаз в образцах, а по оси X – соотношение серы и железа (S/Fe) в них.

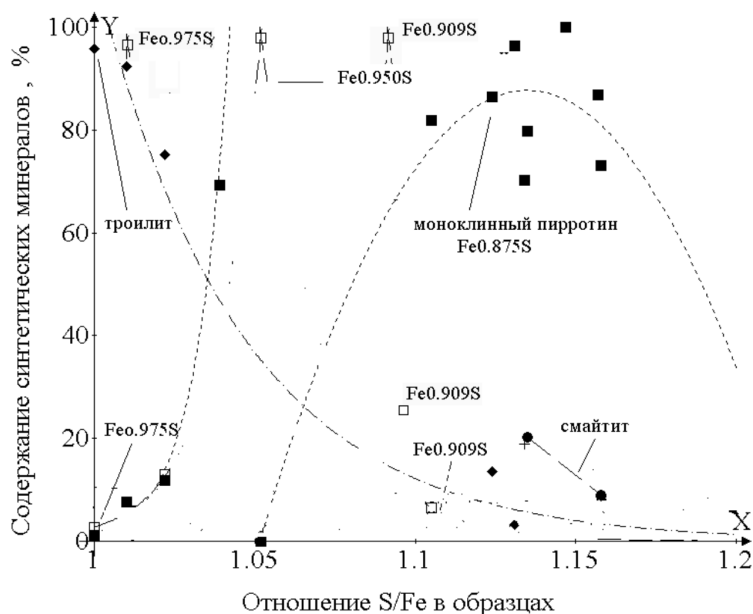


Рис. 1. Диаграмма фазовых соотношений пирротина, выдержанного в атмосфере Земли 29 лет

Для наглядности, наиболее характерные экспериментальные точки отдельных фаз аппроксимируются усредненными графиками, иллюстрирующими области существования каждой из этих фаз на диаграмме. Отметим, что не все фазы представлены на рис. 1 – на нем не отмечены образцы, содержащие воду в связанном состоянии, например, сомольнокит $\{\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}$ и гетит $\text{FeO}(\text{OH})$. Информация об этих фазах данной серии представлена в работах [5,7], поэтому в дальнейшем ограничимся достаточно кратким описанием их основных особенностей в проведенном эксперименте.

Гетит появляется в образцах по составу между троилитом и гексагональным пирротинном $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$. Содержание гетита, также как и троилита (FeS), представленного фазовыми точками на рис.1, экспоненциально уменьшается с увеличением содержания серы в образцах, причем на этой кривой, при более пристальном анализе экспериментальных данных, обнаруживаются нулевые точки, смысл которых будет ясен ниже. При $x = 1$ содержание троилита достигает 97,4%, поэтому такие образцы можно до определенной степени считать гомогенными. Как показал РФА, содержание пирита в образцах с увеличением S/Fe практически линейно возрастает. Отметим на рис. 1 своеобразное поведение кривой, соединяющей точки моноклинного пирротина состава $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$. Ее первоначальный рост при малых « X » сопровождается последующем резким спадом до нуля при определенных значениях X (например, на рис.1 при $X=1,05$). При каждом таком спаде возникает резкое увеличение процентного содержания в образцах гексагонального пирротина (в данном случае, $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$). Аналогичный эффект наблюдается для составов $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$ и $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$. При максимальном процентном содержании каждой такой фазы в образце, которое достигает 100%, процентное содержание моноклинного пирротина спадает до нуля. Получаем при этом практически однофазный образец. При дальнейшем увеличении содержания серы моноклинный пирротин состава $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ опять возникает в образцах, процентное его содержание увеличивается, а содержание гексагонального пирротина резко спадает, причем в конце спада фазовой кривой гексагональный пирротин переходит в троилит – FeS . На примере анализа процентного содержания фаз $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ и $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$ в образцах покажем, что рост одной из этих фаз приводит к практически линейному спаду другой фазы (рис. 2). Эта зависимость может быть представлена формулой:

$$Y = (-0,938)x + 92,031,$$

где x – процентное содержание в образцах моноклинного пирротина, а Y – гексагонального. Таким образом, процентное содержание каждой из этих фаз находится в зависимости от содержания в образце другой фазы. Заметим, что эффект фазового антагонизма ранее в литературе не отмечался, хотя многофазность природного пирротина в образцах и исследовалось детально [1]. Полученные в данной работе результаты по фазовым равновесиям в пирротине в основном совпадают с уже известными результатами [1], однако только исследования синтезированных пирротиннов с переводом их в стабильное состояние позволило выявить этот эффект. Хотя в работе Арнольда [1] и исследован очень большой фактический материал (82 образца природного пирротина), все же для установления фазового антагонизма при фазовых равновесиях пирротина потребовались исследования на синтетических образцах после их многолетней выдержки. Как уже отмечалось, стабильными могут быть сульфиды железа и других составов, например, FeS , FeS_2 и $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$, однако взаимосвязи между процентным содержанием этих фаз в образцах не обнаружено. Рост процентного содержания моноклинного пирротина с увеличением « X » приводит, в конечном итоге, к гомогенным образцам, состоящим из 100% моноклинного пирротина состава $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ (рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания серы в образцах приводит к уменьшению процентного содержания $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ и образованию состава $\text{Fe}_{0,820}\text{S}$, обладающего, как показали рентгеновские исследования, структурой смайтита. Следует отметить, что хотя фазовые точки, представляющие пирит на диаграмме, аппроксимируется прямой, отражающей линейный рост с увеличением содержания серы, тем не менее (рис.1), в ряде случаев (например, для гомогенных составов FeS , $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$) он, как показали результаты РФА, полностью отсутствует – т.о. фазовая кривая, соответствующая пириту, также содержит нулевые точки. Одной из особенностей представленной диаграммы (рис.1) является также то, что в начале диаграммы вблизи троилита фиксируется состав $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$, однако такие образцы не были гомогенными.

Сомольнокит появляется в выдержанных образцах от соотношения $\text{S/Fe} > 1,03$ и с увеличением серы зависимость его процентного содержания в образцах носит относительно сложный характер [7]. После синтеза в интервале составов $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$ – $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ методами РФА фиксировался гомогенный пирротин, состав которого плавно изменялся с изменением « X ». Очевидно, что такой пирротин находился в метастабильном фа-

зовом состоянии и с течением времени он переходил в стабильное фазовое состояние. Однако атмосфера в данном переходе играет ключевую роль – вместо стабильных фаз пирротина образовались соединения, содержащие в кристаллической структуре гидроксильную группу (ОН). Интерес представляет тот факт, что вблизи состава FeS, в структуре которого практически нет вакансий, метастабильные сульфиды железа после выдержки переходят в гетит, а

вблизи состава $Fe_{0.875}S$, структура которого содержит максимальную плотность катионных вакансий, пирротин превращается в сомольнокит. Природа этого явления – взаимодействие катионных вакансий с молекулами атмосферной воды. Катионные вакансии в структуре нестехиометрических соединений, как следует из анализа экспериментальных данных, играют ключевую роль при фазовых превращениях, поэтому на них следует обратить особое внимание.

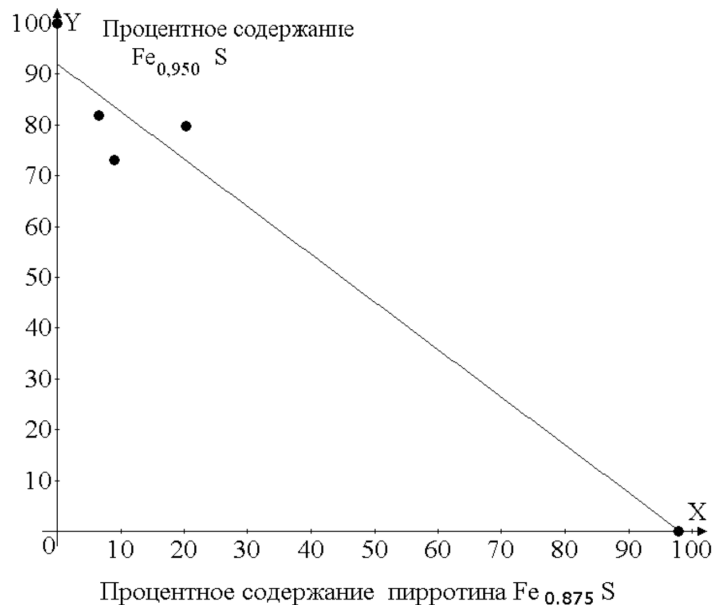


Рис. 2. Зависимость между процентным соотношением составов $Fe_{0.950}S$ и $Fe_{0.875}S$ в образцах

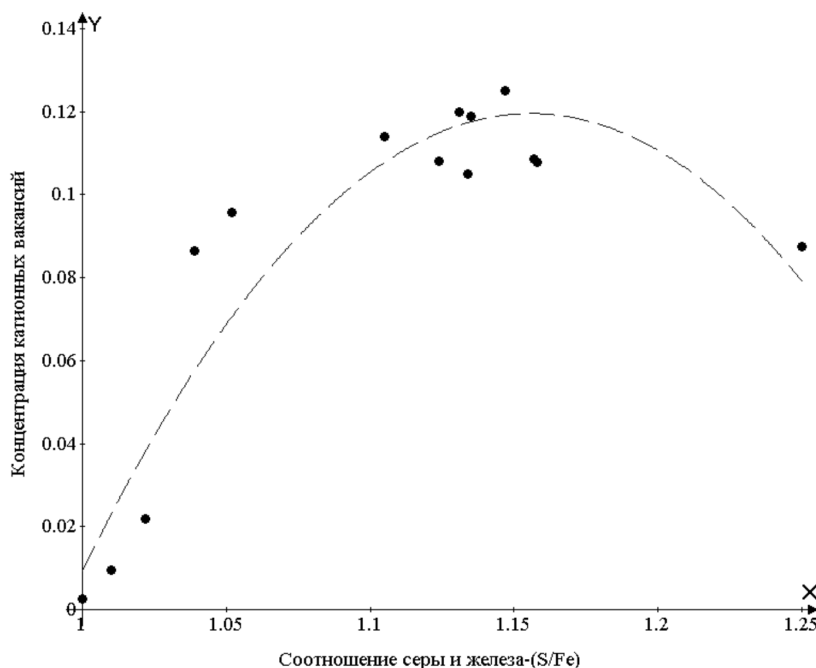


Рис. 3. Зависимость концентрации катионных вакансий от соотношения серы и железа в образцах

На рис. 3 представлена зависимость концентрации катионных вакансий от соотношения S/Fe в образцах. Эта концентрация рассчитывалась сначала отдельно для структуры пирротина нестехиометрического состава, входящего в исследуемый образец, а затем полученное значение усреднялось для всего образца. Рассчитанная таким образом функциональная зависимость, представленная на рис. 3, с ростом «X» достигает своего максимального значения ($X \approx 1.147$), а затем наблюдается спад. Максимальное значение концентрации вакансий соответствует однородным образцам, содержащие практически ~ 100% моноклинный пирротин состава $Fe_{0.875}S$. Как процентное содержание фаз в исследуемом образце, так и содержание серы и железа определялось методом РФА.

Интерес представляет сопоставить концентрацию катионных вакансий в образцах с их фазовым составом. На рис. 4 показана диаграмма фазового состава образцов в зависимости от концентрации катионных вакансий («X») в них. В отличие от рис.1, на этом рисунке выделены составы фазового антагонизма и представлены фазы, не содержащие катионных вакансий в структуре – пирит, гетит, сомольнокит, смайтит.

Проанализируем поведение отдельных фаз на рис. 4. Процентное содержание моноклинного пирротина практически линейно зависит от концентрации катионных вакансий в образцах. Эта зависимость может быть выражена формулой:

$$Y = 760,87 \cdot X - 1,06,$$

где X – концентрация катионных вакансий в образцах, а Y – процентное содержание моноклинного пирротина.

Особенностью диаграммы, представленной на рис. 4, является то, что процентное содержание фаз, не содержащих в кристаллической структуре катионных вакансий, с увеличением «X» уменьшается, хотя и содержит так же, как и в предыдущем случае, нулевые точки для составов $Fe_{0.975}S$, $Fe_{0.950}S$, $Fe_{0.909}S$, $Fe_{0.875}S$. Например, процентное содержание пирита и гетита уменьшается с увеличением X практически линейно, а функциональный спад содержания троилита близок к экспоненте. Заметим, что процентное содержание гетита с увеличением S/Fe уменьшается, в то время как процентное содержание пирита возрастает, т.е. зависимость этих фаз от состава имеет иной характер.

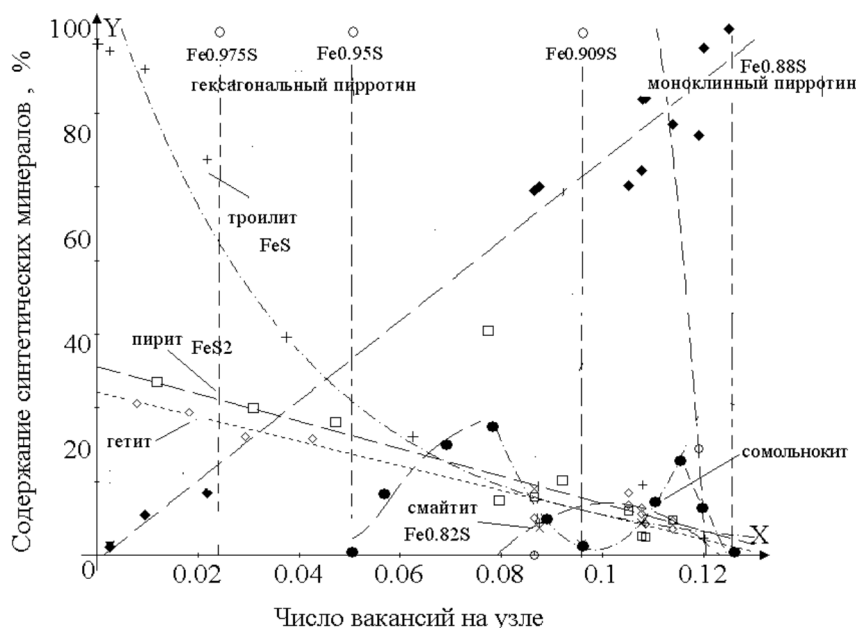


Рис. 4. Диаграмма фазовых соотношений в образцах в зависимости от концентрации катионных вакансий (Y – процентное содержание фаз в образцах, X – концентрации катионных вакансий)

Из представленной на рис.4 диаграммы можно заключить, что процентное содержание сомольнокита зависит от процентного содержания пирротина. Действительно, максимум процентного содержания пирро-

тина в этом фазовом состоянии совпадает практически с минимумом процентного содержания сомольнокита. Этот факт уже описан в работе [7] и представляет интерес, как пример фазового антагонизма, про-

являющегося не только в системе фазовый равновесий пирротина, но и в системе пирротин-сомольнокит.

Выводы

Установлены следующие особенности и отличия фазовых диаграмм исходных образцов и образцов после многолетней выдержки

Определено, что стабильные фазовые состояния пирротина соответствуют составам FeS , $\text{Fe}_{0.975}\text{S}$, $\text{Fe}_{0.950}\text{S}$, $\text{Fe}_{0.909}\text{S}$ и $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$. Определена область существования этих составов.

Образцы, гомогенные непосредственно после синтеза, оказались при повторном рентгеноструктурном исследовании после их длительной выдержки, многофазными:

Совместно с троилитом в фазовом равновесии фиксировались преимущественно составы $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ и, в достаточно узкой фазовой области, – $\text{Fe}_{0.975}\text{S}$.

В равновесии с пиритом химический состав пирротина определяется как $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$, и только в достаточно узких интервалах соотношений S/Fe пирротин имеет состав $\text{Fe}_{0.950}\text{S}$ или $\text{Fe}_{0.909}\text{S}$.

Троилит совместно с пиритом в образцах не фиксировался.

Метастабильные сульфиды железа проявляли ряд особенностей после многолетней выдержки: троилит переходил в гетит, а моноклинный пирротин – в сомольнокит.

Моноклинный пирротин при этом мог находиться в фазовом равновесии с сомольнокитом, а гетит совместно с троилитом не был обнаружен ни в одном образце.

Установлен антагонизм фаз на примере фазовых равновесий пирротина: пирротин состава $\text{Fe}_{0.975}\text{S}$, $\text{Fe}_{0.950}\text{S}$, $\text{Fe}_{0.909}\text{S}$ только в очень узких интервалах соотношений S/Fe образовывали фазовую смесь с троилитом, пиритом и моноклинным пирротинном.

Предложена диаграмма фазовых соотношений образцов, полученных в результате изотермической выдержки синтетического пирротина в течении 29 лет в атмосфере Земли.

Список литературы

1. Arnold R. G. Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites // *The Canadian Mineralogist*. – 1967. – V.9. – P.31-50.
2. Ayora C., Chinchón S., Aguado A., Guirado F. Weathering of iron sulphides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from central Pyrenees, Spain // *Cement and Concrete Research*. – 1998. – V. 28. – P. 1223–1235.
3. Belzile N., Chen Y.W., Cai M.F., Li Y.R. A review on pyrrhotite oxidation // *Geochem. Explor.* – 2004. V. 84. – P. 65–76.
4. Chinchón J.S., Ayora C., Aguado A., Guirado F., Influence of weathering of iron sulphides contained in aggregates on concrete durability // *Cement and Concrete Research*. – 1995. V. 25. – P. 1264–1272.
5. Mashukov. AV., Onufrienok V.V., Mashukova A.E. Isothermal transition of pyrrhotines into goethite in the atmosphere of the Earth // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, – 2010. V.74. № 11S. – P. A674.
6. Mikhlin Y.L., Kuklinski A.V., Pavlenko N.I., Varnek V.A., Asanov I.P., Okotrub A.V., G.E. Selyutin, L.A. Solovyev, Spectroscopic and XRD studies of the air degradation of acid-reacted pyrrhotites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2002. V. 66. – P. 4057–4067.
7. Nikiforov A.G., Onufrienok V.V., Sazonov A.M., Terehova A.V. Weathering of Pyrrhotite to Szomolnokite // *Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*. – Springer. – 2012. – P 463-469.
8. Rodrigues A., Duchesne J., Fournier B., Durand B., Rivard P., Shehata M. Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite formation on reaction mechanisms // *Cement and Concrete Research*. – 2012. V. 42. – P. 1336–1347.
9. Schmidt T., Leemann A., Gallucci E., Scrivener K., Physical and microstructural aspects of iron sulfide degradation in concrete // *Cement and Concrete Research*. – 2011. V. 41. – P. 263–269.
10. Wang H, Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transitions*. – 2005. V. 78. – P. 547-567.