

УДК 548.6:549.322.21:549.521.5

## **Изотермическое образование самольнокита из метастабильного синтетического пирротина**

**В.В. Онуфриенок\*, А.М. Сазонов**

*Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79<sup>1</sup>*

Received 3.06.2011, received in revised form 10.06.2011, accepted 17.06.2011

*Методами рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура и фазовый состав синтезированных пирротинов после выдержки их в атмосфере Земли в течение 29 лет при температуре ~20 °С. Образцы содержали самольнокит, который отсутствовал в исходных образцах. Анализ экспериментальных фактов позволяет предположить, что самольнокит образовался из пирротина, находящегося в метастабильном фазовом состоянии. Выявлена закономерность образования самольнокита в зависимости от процентного содержания пирротина, а также от соотношения серы и железа в образцах. Построена диаграмма фазового соотношения самольнокит – пирротин. Предложена теоретическая модель фазового перехода пирротина в самольнокит. В результате квантово-механических вычислений получено хорошее соответствие расчетной кривой диаграммы фазового соотношения самольнокит – пирротин с экспериментальной. Расчеты, осуществленные в предложенной модели вторичного квантования, хорошо согласуются с аналогичными расчетами, проведенными в рамках модели молекулярного поля.*

*Ключевые слова: пирротин, самольнокит, кристаллическая структура, метастабильное состояние, фазовый состав.*

### **Введение**

Различного рода фазовые превращения в нестехиометрических соединениях могут быть обусловлены точечными дефектами кристаллической структуры. Например, катионные вакансии могут индуцировать изменение направления спина на узле, влиять на локальное поле, вызывать структурные фазовые переходы [1-3]. В зависимости от концентрации вакансий изменяются параметры элементарной ячейки, расстояние между атомами, температура Кюри [4]. Зависимость намагниченности от температуры у нестехиометрических ферромагнетиков имеет ряд принципиальных отличий от обычных ферромагнетиков, не имеющих катионных вакансий в кристаллической структуре [4, 5]. Эти отличия в поведении намагниченности нестехиометрических ферромагнетиков также определяются концентрацией вакансий и типом их упорядочения в структуре [4-8]. Вакансии могут резко изменять физико-химические свойства соединений, поэтому представляют интерес исследования поведения вакансий под влиянием различных факторов, а также и в изучении основных закономерностей их распределения.

\* Corresponding author E-mail address: VOnufriyok@sfu-kras.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

Влияние температуры, давления, концентрации вакансий на свойства нестехиометрических минералов широко исследуются, однако практически нет работ по изучению влияния длительного времени в слабоактивной среде на процессы кристаллохимических фазовых переходов, обусловленных точечными дефектами.

Следует заметить, что процессы окисления многокомпонентных сплавов имеют свои особенности [9]. В настоящее время возрос интерес к минералам, содержащим в структуре гидроксильную группу (ОН). Примерами таких минералов могут служить гетит  $\{FeO(OH)\}$ , гидроний  $\{Fe(SO_4)_2(OH)_3 \cdot 2H_2O\}$ , самольнокит  $\{Fe(SO_4)(H_2O)\}$ , парабутлерит  $\{Fe(SO_4)(OH) \cdot 2H_2O\}$  и т.д. Образование этих минералов в природной среде обязано низкотемпературным гидротермальным процессам. Такие процессы протекают в приповерхностной зоне земли, наиболее активно в участках сульфидных рудных тел, а также в областях вулканической деятельности. Изучение природных минералов в таких зонах актуально на всех стадиях геологоразведочных работ, начиная с поисков и завершая эксплуатационными работами. Пирротин – один из широко распространенных минералов, образующихся при гидротермальных процессах и подвергающихся активному преобразованию в экзогенных условиях. Характерной особенностью пирротина является его химическая и структурная неоднородность, в его кристаллической решетке содержатся катионные вакансии [3-9]. Свободная энергия кристалла зависит от распределения точечных дефектов в структуре. Следовательно, переход в стабильное состояние носит диффузионный характер и зависит от времени [2-5]. Переход минералов (в нашем случае пирротина) в стабильное фазовое состояние обычно длительный во времени процесс, что затрудняет экспериментальное изучение этих преобразований. Теоретические предположения на практике могут оказаться не совсем верными. Поэтому представляют безусловный интерес длительные во времени эксперименты, в результате которых наблюдаются минеральные превращения в изотермических атмосферных условиях.

### Цель работы

На примере синтетических метастабильных пирротинов различного химического и фазового состава предпринята попытка изучить процессы преобразования минералов при длительной их выдержке (несколько десятков лет) в комнатных условиях; показать особенности трансформации пирротинов в водосодержащей атмосфере в гетит, розенит, самольнокит, парабутлерит, в структуру которых входит вода или группа (ОН); определить равновесные фазовые соотношения в минеральной смеси, сформировавшейся из сульфидов железа при их длительной изотермической выдержке в атмосфере лаборатории.

### Образцы

Методом сухого синтеза в вакууме при температуре 1000 °С получены образцы с различным соотношением серы и железа  $S/Fe$  ( $x$ ). Расчетное соотношение изменялось в интервале  $1.0 < x < 2.0$ . Образцы синтезировались в 1979 г. [2] в лаборатории Института физики им. Л.В. Киренского (г. Красноярск, Россия). Полученные после синтеза образцы анализировались на дифрактометре ДРОН-3 с использованием рентгеновского излучения  $Co(K_\alpha)$ . Скорость съемки дифрактограмм равнялась 1 %/мин в непрерывном режиме и 0,001 % в дискретном режиме. При съемке дифрактограмм применялся фильтр  $\beta$ -излучения из железа.

### Анализ результатов эксперимента

Детальный рентгеновский анализ фазового состава первичных (непосредственно после синтеза) образцов в зависимости от соотношения  $S/Fe$  ( $x$ ) показал, что от  $x=0.00$  до  $x = 1.00$  (соответствует от 100 до 50 % атомов железа в исходных образцах) существует ферромагнитное железо ( $\alpha - Fe$ ) и антиферромагнитная фаза  $\beta_1$  ( $FeS$  – троилит). В узкой области  $x=1.00$  (50 % атомов железа) существует одна антиферромагнитная фаза  $\beta_1$ . В интервале  $1.00 < x < 1.03$  (соответствует от 50 до 49,3 % атомов железа в исходных образцах) существуют две антиферромагнитные фазы –  $\beta_1$  и  $\beta_2$  ( $Fe_{0.972}S$ ,  $S/Fe = 1.03$ ), отличающиеся параметрами элементарной ячейки. В частности, фазы  $\beta_1$  и  $\beta_2$  по оси « $c$ » отличаются в два раза –  $2C$  и  $1C$  соответственно. Установлено, что постепенно изменяется относительное процентное соотношение этих фаз в зависимости от содержания серы в исходных образцах. При  $S/Fe = 1.03$  фаза  $\beta_1$  исчезает и остается только  $\beta_2$  ( $Fe_{0.972}S$ ).

По мере увеличения содержания серы (от 49,3 до 47,6 % атомов железа в исходных образцах) остается только одна фаза типа  $\beta_2$ , однако параметры элементарной ячейки такой фазы плавно изменяются в зависимости от процентного содержания атомов железа в ней. Это соответствует интервалу  $1.03 < x < 1.10$  и составам  $Fe_{0.972}S - Fe_{0.909}S$ . Характерной особенностью дифрактограмм, полученных непосредственно после синтеза образцов, считают отсутствие сверхструктурных отражений. Сверхструктурные отражения на дифрактограммах появляются тогда, когда возникают различного рода структурные искажения кристаллической решетки в результате упорядочения катионных вакансий. В этом случае часто образуется новая, превосходящая по размерам базовую, элементарную ячейку, в которой катионные вакансии расположены с определенной периодичностью по кристаллографическим осям. В области малых углов часто наблюдался размытый слабый рефлекс, что указывает на присутствие рентгеноаморфной фазы в образцах. Можно предположить, что часть вещества шихты за время синтеза не успела сформироваться до кристаллического состояния достаточного объема, необходимого для регистрации рефлексов при рентгеновском облучении.

При дальнейшем увеличении содержания серы (от 47,6 до 47,3 % атомов железа в исходных образцах) образцы остаются однофазными, однако образуется новая ферромагнитная фаза  $\beta_4$ , которая отличается от  $\beta_1$  и  $\beta_2$  тем, что степень упорядочения катионных вакансий зависит от химического состава. Намагниченность этих образцов изменяется от 0,5 до 16 Гс см<sup>3</sup>/г. Это соответствует интервалу  $1.10 < S/Fe < 1.11$  и соединениям  $Fe_{0.909}S - Fe_{0.901}S$ .

Заметим, что фазы  $\beta_1$  и  $\beta_2$  характеризуются тем, что закон распределения катионных вакансий в кристаллической структуре носит случайный характер.

По мере дальнейшего увеличения содержания серы (от 47,3 до 45,9 % атомов железа в исходных образцах) наряду с фазой  $\beta_4$  возникает фаза  $\beta_3$ , обладающая моноклинной кристаллической структурой, в которой катионные вакансии полностью упорядочены в четных базисных плоскостях. Намагниченность при этом достигает максимально возможного значения и равна 20 Гс см<sup>3</sup>/г. Это соответствует составу  $Fe_{0.877}S$  ( $x = 1.14$ ). Следует заметить, что в этой узкой области синтезированный материал опять становится однофазным, хотя при дальнейшем увеличении содержания серы он снова содержит две фазы. Фазы  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  обладают гексагональной структурой, причем параметры элементарной ячейки  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  зависят от химического состава. Пирротины, содержащие максимальное процентное содержание серы, обладали со-

ставом  $Fe_{0,847}S$  ( $x = 1,18$ ). По мере дальнейшего увеличения содержания серы (от 45,9 % атомов железа в исходных образцах) возникает также фаза  $\gamma$ , обладающая кубической гранцентрированной кристаллической структурой. Она имеет состав  $FeS_2$  (пирит). Постепенно изменяется относительное процентное соотношение этих фаз в зависимости от содержания серы в исходных образцах.

Отметим, что однофазные образцы, содержащие чистый пирит, получить предложенным методом синтеза не удалось. Максимальное содержание пирита в образцах не превышало 70 %.

Для составов, содержащих менее 50 ат. % серы в исходных образцах, часть железа оставалась после синтеза в свободном состоянии, причем чем меньше серы было в исходных образцах, тем больше свободного железа после синтеза.

Для установления влияния времени на распределение и упорядочение вакансий полученные образцы выдерживали в течение 29 лет и затем снова исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Образцы проанализированы на  $XRD-7000S$  дифрактометре фирмы Shimadzu (Япония). Скорость съемки составляла 0,5 °/мин. Фазовые соотношения в образцах определяли методом, описанным в статье [11]. Рентгеновское излучение в данном случае использовалось  $Cu (K_\alpha)$ , поэтому рефлексы с одинаковыми индексами имели другие значения угла отражения  $\theta$  по сравнению с исходными образцами.

В состав образцов, содержащих первоначально пирротин в метастабильном состоянии, входили соединения, в структуре которых содержится гидроксильная группа ( $OH$ ). Это парабутлерит  $\{Fe(SO_4)(OH)2H_2O\}$ , гетит  $\{FeO(HO)\}$ , самольнокит  $\{Fe(SO_4)(H_2O)\}$ , гидроний  $\{Fe(SO_4)_2(OH)_32H_2O\}$ , розенит  $\{Fe(SO_4)4(H_2O)\}$ , ромбоклазит  $\{FeH(SO_4)_24(H_2O)\}$ . Только узкие интервалы ряда стабильных пирротинов не содержали фаз с гидроксильной группой. Это составы  $FeS$ ,  $Fe_7S_8$ ,  $Fe_{19}S_{20}$ ,  $Fe_{10}S_{11}$ . В результате анализа рентгенограмм можно заключить, что за прошедший интервал времени чистое железо не подверглось окислению. В рентгенограммах, где оставалось непрореагировавшее чистое железо, ни магнетита, ни других оксидов железа обнаружено не было. На рис. 1 представлены наиболее характерные дифрактограммы выдержанных образцов, содержащие самольнокит.

Количественное распределение самольнокита и пирротина в исследованных образцах с различным соотношением серы и железа, зафиксированное по рентгеновским рефлексам, отвечает обратной пропорциональной зависимости (рис. 2). Графическое представление зависимости концентраций самольнокита и пирротина в образцах (рис. 3) соответствует выражению  $y = 56,12 \exp(-0,058x)$ , где  $x$  и  $y$ , что отвечает процентному содержанию в образцах самольнокита и пирротина соответственно.

Максимальное содержание самольнокита отмечалось для системы с  $S/Fe = 1,48$  (56,13 %). Процентное содержание этой фазы в образцах уменьшалось как с увеличением отношения  $S/Fe$ , так и с его уменьшением. Например, для отношения  $S/Fe = 1,66$  содержание самольнокита в образцах составляет 11,65 %, а для  $S/Fe = 1,158$  – 6,19 %. Причем вблизи минимума концентрации самольнокита в образце с высоким содержанием серы ( $S/Fe = 1,73$ ) фиксируется фаза розенита  $Fe(SO_4)4(H_2O)$ .

Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что метастабильные пирротины в изотермических атмосферных условиях не переходят со временем в стабильные фа-

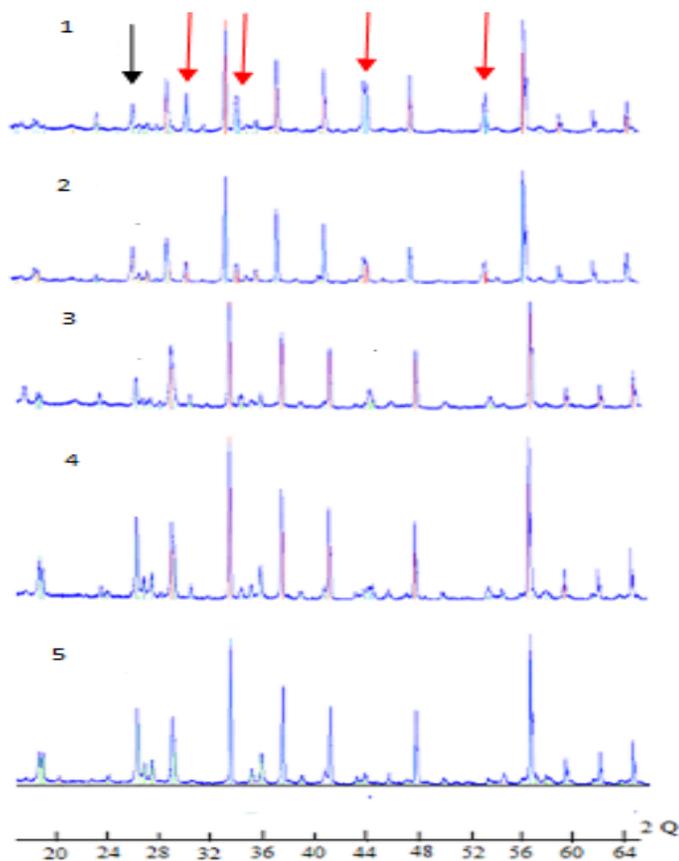


Рис. 1. Характерные дифрактограммы выдержанных образцов, содержащих самольнокит. Красной стрелкой показаны рефлексы пирротина, а черной – самольнокита

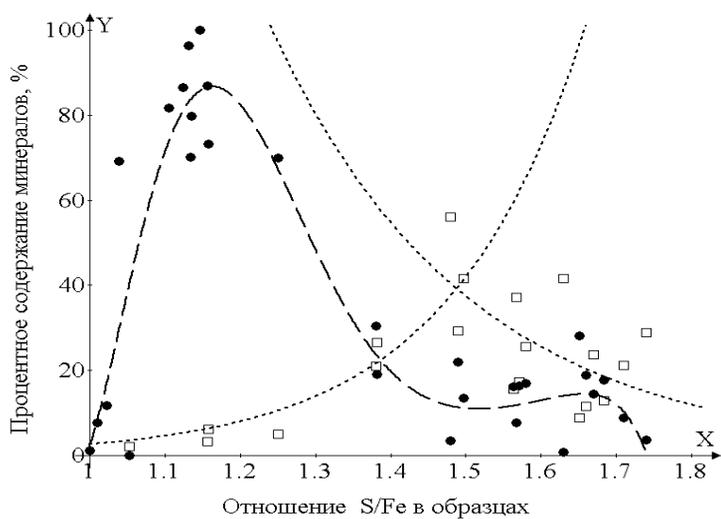


Рис. 2. Фазовая диаграмма образцов, содержащих пирротин и самольнокит с различным соотношением серы и железа: ● – пирротин □ – самольнокит

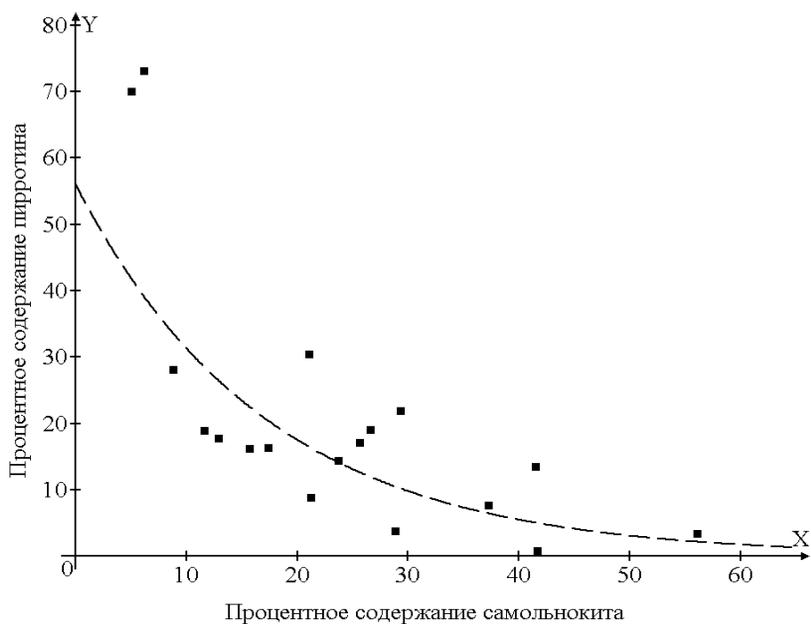


Рис. 3. Зависимость процентного содержания пирротина (Y) от процентного содержания самольнокита (X) в образцах

зовые состояния пирротинов, а образуют соединения, в структуре которых содержится гидроксильная группа. В изученных образцах не наблюдалось наличия кислородных соединений ( $FeO$ ,  $Fe(SO_4)$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ), в состав которых входит кислород без водорода.

### Математическая модель фазового превращения

Для объяснения полученных экспериментальных результатов предложена математическая модель фазовых превращений.

Элементарные ячейки в кристалле будем рассматривать как некоторую систему из  $N$  тождественных ячеек. Распределение ячеек по разным объемам может быть любым, поэтому статистика ячеек должна быть Бозе. Для описания энергетических состояний ячеек необходимо ввести операторы рождения и уничтожения ячейки в некотором единичном объеме  $p$  кристаллической решетки, причем для операторов Бозе справедливы перестановочные соотношения:

$$[\hat{a}_p, \hat{a}_q^+] = \delta_{pq} \quad (1)$$

$$\hat{a}_p^+ \hat{a}_p = \hat{n}_p \quad (2)$$

$$\hat{a}_p^2 = (\hat{a}_p^+)^2 = 0, \quad (3)$$

где  $p$  – номер единичного объема кристаллической решетки.

Фурье-образ функции Грина

$$\langle a_p | a_g^+ \rangle_E = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{pq}(t) e^{iEt} dt, \quad (4)$$

где

$$G_{pq}(t) = -i\theta(t)\langle a_p(t) | a_g^+(0) \rangle \quad (5)$$

– функция Грина, а

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}, \quad (6)$$

$t$  – переменная времени

Гамильтониан, описывающий энергетические состояния, можно записать в виде

$$H = \sum_p \varepsilon_p a_p^+ a_p + \sum_{p,q} V_{pq} \hat{n}_p \hat{n}_q, \quad (7)$$

где первая сумма описывает независимые ячейки, вторая – их взаимодействие.

Если в некотором объеме кристалла образовалась элементарная ячейка новой фазы, то энергия кристалла изменится на величину  $\varepsilon_p$ .

Учитывая перестановочные соотношения операторов, после применения спектральной теоремы, получаем выражение для среднего значения оператора числа частиц:

$$\langle a_p^+ a_p \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f_B(E) \text{Im} \langle a_p | a_g^+ \rangle_{E+i0} dE = f_B \left( \varepsilon_p + \sum_q V_{pq} \langle n_q \rangle \right), \quad (8)$$

где  $f_B$  – функция Бозе-Эйнштейна.

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} n_\alpha &= \langle n_p \rangle \\ n_\beta &= \langle n_q \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

Это среднее число ячеек пирротина, соответствующего составу  $FeS_x$  и гетита ( $\alpha$  и  $\beta$  соответственно), приходящееся на некоторый единичный объем кристаллической структуры (т.е.  $n_\alpha$  и  $n_\beta$  пропорциональны концентрации).

Получаем систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} n_\alpha &= f_B(\varepsilon + \gamma V n_\beta) \\ n_\beta &= f_B(\varepsilon + \gamma V n_\alpha) \end{aligned} \right\}, \quad (10)$$

где  $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = \varepsilon$ , а  $\gamma$  – координационное число для элементарных ячеек.

В случае многолетней выдержки образцов влияние температуры можно практически исключить, а все процессы в кристаллической структуре считать обусловленными, в основном, обменными взаимодействиями. Предположение математически соответствует области низких температур

$$\varepsilon + \gamma V n_{\alpha, \beta} \gg kT.$$

Следовательно, можно записать:

$$\begin{aligned} n_\alpha &= \exp\left(-\frac{\varepsilon + \gamma V n_\beta}{kT}\right); \\ n_\beta &= \exp\left(-\frac{\varepsilon + \gamma V n_\alpha}{kT}\right). \end{aligned} \quad (11)$$

Полученная экспоненциальная зависимость концентраций пирротина и самольнокита (см. рис. 3) находится в качественном соответствии с экспериментальными результатами.

На основе представленной теоретической модели можно рассчитать изменение энергии кристалла при образовании самольнокита и взаимодействие ячеек пирротина и самольнокита. Расчеты на основе предложенной квантовой модели образования фаз показывают, что если в некотором объеме кристалла образовалась элементарная ячейка самольнокита, то энергия кристалла изменится на величину  $0,104 \text{ эВ}$ . Численные значения, полученные в результате экспериментальных исследований, представленных выше, сопоставимы с теоретически полученными конечными формулами. Из проведенных расчетов следует, что самольнокит очень легко может образоваться из пирротина. Энергия взаимодействия ячеек пирротин – самольнокит из представленной модели равна  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$ . Относительно малое значение энергии взаимодействия можно объяснить тем, что кристаллическая структура самольнокита имеет существенные отличия от структуры пирротина. Энергетическая связь ячеек родственных структур значительно больше, чем связь структурно неоднородных ячеек.

### Роль воды в образовании минералов

Для выяснения роли воды при синтезе сульфидов железа и причин появления связанной воды в выдержанных во времени образцах были проведены опыты по синтезу сульфидов железа непосредственно в присутствии воды. Для этого готовили водные растворы соли мора и сульфида натрия, а затем смешивали их. В результате реакций в воде образовался осадок черного цвета – сульфид железа. Методом фильтрации отделяли осадок от жидкости и помещали в длинную кварцевую ампулу, из которой откачивали воздух. Конец ампулы, где находилось вещество, помещали в печь ( $430 \text{ K}$ ), а другой конец ампулы оставляли снаружи, при комнатной температуре ( $300 \text{ K}$ ). При прокаливании пары воды, оставшейся в веществе после фильтрации, выходили в холодный конец ампулы и конденсировались на её стенках. В результате получали сухие (безводные) прокаленные при заданной температуре образцы. Длительность термообработки 3 ч. Образцы, полученные при такой температуре, состояли из кристаллов размером около  $100 \text{ \AA}$ .

Проведенные исследования образца, синтезированного при  $430 \text{ K}$  методом ядерного  $\gamma$ -резонанса ( $ЯГР$ ), показали (рис. 4), что полученный образец находится в суперпарамагнитном состоянии.

Спектр  $ЯГР$  этого образца при  $T=300 \text{ K}$  отвечает типичному парамагнетику (рис. 4А). При понижении температуры прокаливания образца в его спектре  $ЯГР$  наблюдаются неразрешенные линии сикступлетов (сикступлет – шесть линий в спектре  $ЯГР$  – характеризует антиферромагнитное состояние, дуплет – две линии в спектре  $ЯГР$  – характеризует парамагнитное состояние), указывающие на появление магнитного упорядочения в веществе. На рис. 4 Б представлен спектр образца, полученный при температуре жидкого азота ( $T=77 \text{ K}$ ). При повышении температуры синтеза (рис. 5) в спектре  $ЯГР$  полученного образца появляются неразрешенные линии сикступлетов, соответствующих наличию спинового упорядочения в веществе (рис. 5А).

Рентгеновские исследования показали, что полученные при температуре  $490 \text{ K}$  образцы являются пирротинами. На спектре  $ЯГР$  образца, синтезированного при  $T=490 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 5Б),

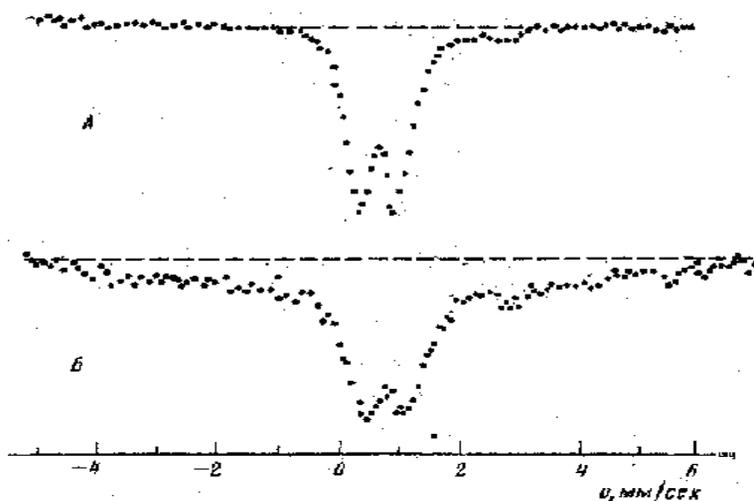


Рис. 4. Мессбауэровские спектры при  $T=300\text{ K}$  (А) и при  $T=77\text{ K}$  (Б) образца, синтезированного при  $430\text{ K}$

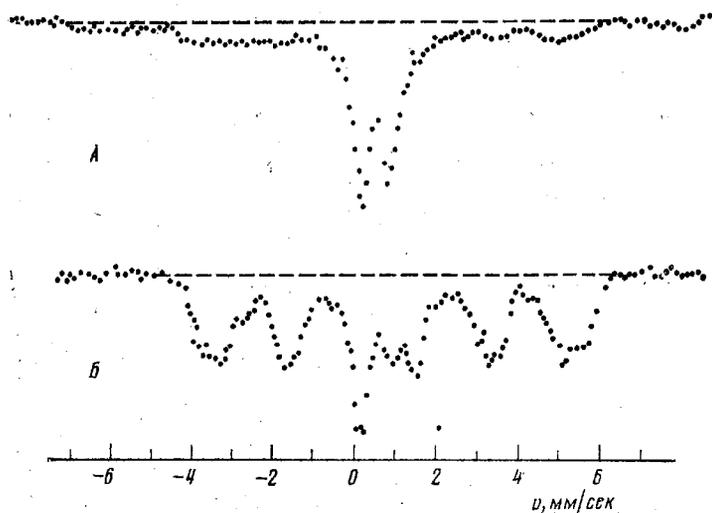


Рис. 5. Мессбауэровские спектры при  $T=300\text{ K}$  сульфидов железа, синтезированных при  $450\text{ K}$  (А) и при  $490\text{ K}$  (Б)

отмечается присутствие асимметрично уширенных линий секступлета и слабые линии центрального парамагнитного дублета. В результате анализа рентгеновских и мессбауэровских спектров можно заключить, что в полученных образцах присутствует антиферромагнитный пирротин и пирротин в суперпарамагнитном состоянии. Наличие связанной воды в кристаллической структуре сульфидов железа, синтезированных в водной среде, не обнаружено.

Таким образом, гетит и самольнокит образуются в результате захвата веществом молекул воды после сухого синтеза. Тот факт, что при синтезе отсутствовал кислород, подтверждает наличие свободного железа и отсутствие его оксидов в синтезированных образцах. Можно за-

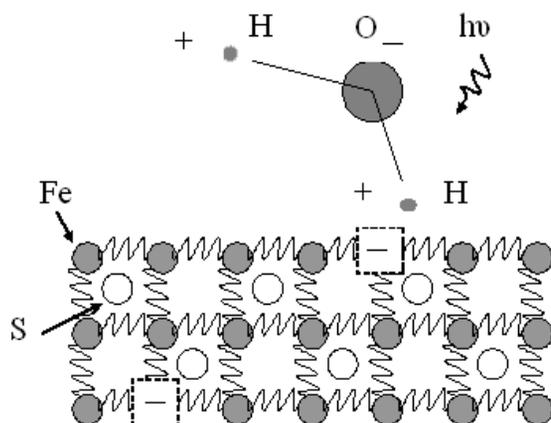


Рис. 6. Захват поверхностью метастабильного пирротина молекулы воды из атмосферы

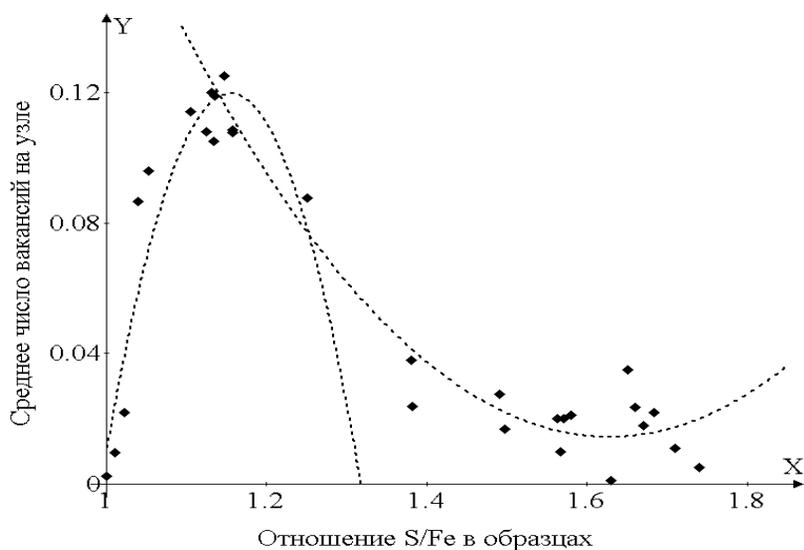


Рис. 7. Зависимость концентрации катионных вакансий от соотношения серы и железа в образцах

ключить, что решающим фактором в образовании соединения  $FeSO_4 \cdot H_2O$  является наличие в метастабильных пирротинах катионных вакансий не в равновесном состоянии. Постепенная адсорбция водяных паров из атмосферы активными центрами, в роли которых и выступают катионные вакансии, приводит к образованию  $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ .

Можно предложить следующее объяснение описанному выше фазовому превращению: водород полярной молекулы воды захватывается катионной вакансией метастабильного пирротина и диффундирует в кристаллическую структуру, «затягивая» и кислород, где образуются новые связи, трансформируя пирротин в гетит (рис. 6).

В связи с решающей ролью катионных вакансий в формировании самольнокита из пирротина интерес представляет зависимость их концентрации от соотношения серы и железа в образцах (рис. 7).

### Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования преобразования сульфидов в зоне выветривания на примере фазового перехода пирротина в самольнокит в атмосфере Земли. Предложена модель этого перехода, в основе которой предполагается захват катионными вакансиями поверхности пирротина гидроксильной группы (*OH*) из атмосферы.
2. На основе вакуумного высокотемпературного и гидротермального низкотемпературного синтеза сульфидов железа исследовано влияние катионных вакансий на процессы перехода пирротинов в стабильные фазовые состояния и формирования новых минералов, содержащих в кристаллической структуре воду в связанном состоянии. Экспериментально доказано, что вода не может внедриться в кристаллическую структуру пирротина даже при его гидротермальном низкотемпературном синтезе. Показано, что в данном процессе ключевую роль играет неравновесное состояние катионных вакансий в структуре пирротина.
3. Экспериментально показано, что самольнокит образовался в результате изотермического перехода пирротина в самольнокит в атмосферных условиях. Определена зависимость процентного содержания пирротина и самольнокита от соотношения серы и железа в образцах. Установлена зависимость между процентным содержанием пирротина и самольнокита в образцах.
4. Исследовано влияние концентрации катионных вакансий на фазовый состав и кристаллическую структуру минералов. Выявлена зависимость процентного содержания катионных вакансий от соотношения серы и железа в образцах.
5. Установлена теоретическая корреляция между содержанием пирротина и самольнокита в образцах после многолетней выдержки в атмосфере Земли. Дано теоретическое обоснование превращения метастабильного пирротина в самольнокит. Предложена квантово-механическая модель перехода пирротина в самольнокит. В рамках предложенной модели проведены расчеты энергетических параметров системы пирротин-самольнокит.

### Список литературы

1. Доливо-Добровольский, В. В. Дефекты кристаллической структуры минералов/ В. В. Доливо-Добровольский // Записки Российского минералогического общества. 2002, т. 131, № 6, с.111-112
2. Onufrienok, V.V. Metastable iron sulfides./ V.V. Onufrienok // News of the Russian Academy of Science of Sulfurs. J. Inorganic materials. 2005, v.41 ( 6), p. 744-746.
3. Koto, K., Morimoto, N., Guybu, A. The superstructure of the intermediate pyrrhotite./ K. Koto, N. Morimoto, A. Guybu //Acta Cryst. 1975, v. B 31, p. 2759-2763
4. Novikov, G.V. Mossbauer and X-Ray Studies of Relaxation Kinetics in Troilite-Pyrrhotite Assemblages./ G.V. Novikov, V.K.Egorov, L.B. Sipavina // Physics and Chemistry of Minerals . 1978, v. 3, p. 82-86.
5. Ward, J. C. The structure and properties of some iron sulfides./ J. C. Ward // Rev. Pure. Appl. Chem. 1970 v. 20, p.175.

6. Румпель, А.А. Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах/ А.А. Румпель // Успехи физических наук, 1996 ,т.166, №1, с.33-62
7. Rickard, D. Chemistry of Iron Sulfides./ D. Rickard, G. Luther // Chem. Rev., 2007,107, 514 – 562
8. Hurowitz, J. A. Origin of acidic surfact waters and the evolution of atmospheric chemistry on early Mars./ J. A. Hurowitz , W.W. Fischer, N.J.Tosca, R.E.Milliken // Nature Geoscience. 2010 v. 3, 323-326
9. LI Wei-zhong, QIN Wen-qing, QIU Guan-zhou, DONG Qing-ha. Electrode process of diethyldithiocarbamate on surface of pyrrhotite –zhong / LI Wei-zhong, QIN Wen-qing, QIU Guan-zhou, DONG Qing-ha. //J. Cent. South Univ. Technol 2005, V. 12 , No. 4, p. 416
10. Биронт, В.С. Особенности окисления трехкомпонентных сплавов на основе системы железо-никель-кобальт/ В.С.Биронт, Т. Н.Дроздова, И. В.Блохин и др. // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2009. № 2. С.139-150.
11. Dubinin, P. S. RETRIEVE – a system for XRPD phase and structure analysis / P. S.Dubinin, I. S. Yakimov, O. E.Piksina, Y. I.Yakimov, A. N.Zaloga, I. S.Yakimov , O. E.Piksina, Y. I.Yakimov, A. N. Zaloga // Z. Kristallogr. (2009) Suppl. 30 209-214

*Статья подготовлена и публикуется при поддержке Программы развития Сибирского федерального университета.*

## **Isothermal Crystallization of Szomolnokit from Metastable Synthetic Pyrrhotites**

**Viktor V. Onufrienok and Anatoly M. Sazonov**  
*Siberian Federal University,  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*The crystal structure and the phase composition of synthesized pyrrhotites after their endurance in the atmosphere of the Earth for 29 years at the temperature about 20°C have been studied using the methods of X-ray structural analysis. Samples contain szomolnokit which was absent in initial samples. The analysis of experimental facts allows assuming that szomolnokit was formed from pyrrhotites in a metastable phase. The regularity of szomolnokit formation depending on the percentage of pyrrhotites and also on the sulfur to iron ratio in samples has been investigated. The diagram of pyrrhotites – szomolnokit phase ratio has been built. The theoretical model of phase pyrrhotite transition into szomolnokit is offered. As the result of quantum-mechanical calculations good conformity of the calculated diagram of pyrrhotite – szomolnokit phase ratio curve with the experimental one has been obtained. The calculations performed in the offered model of secondary quantization cohere well with similar calculations done within the model of a molecular field.*

*Keywords: pyrrhotite, szomolnokit, crystal structure, phase composition, synthesis, model of secondary quantization.*

---