

УДК 549.322.21

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЛОТНОСТИ ВАКАНТНЫХ ПОЗИЦИЙ И ПЛОТНОСТИ АТОМОВ ПРИМЕСИ В СТРУКТУРЕ ПИРИТА**Онуфриенок В.В.***Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru*

Методами микрозондового анализа (EPMA) исследовался пирит месторождения «Панимба» (Красноярский край). Произведен расчет плотности примесных атомов и плотности вакантных позиций в структуре природного пирита с различным соотношением S/Fe в образцах. Плотность вакантных позиций рассчитывалась отдельно по катионным и анионным вакансиям. Исследовано распределение плотности примесных атомов Co, Ni, Cu и Au при различной плотности вакантных позиций в образцах. Показано, что структура пирита без вакантных позиций не содержит атомов примеси, а предельно допустимая плотность вакантных позиций в структуре пирита равна $2,5 \cdot 10^{-2}$. Установлено, что плотность атомов золота максимальна в структуре пирита, у которого плотность вакантных позиций двухвалентных гантелей серы (S₂)²⁻ равна $\sim 5 \cdot 10^{-2}$. Доказано, что у пирита стехиометрического состава (S/Fe = 2,00) плотность вакантных позиций в структуре может быть отлична от нуля.

Ключевые слова: вакансии, атомы примеси, золото, кристаллическая структура, пирит**COMPARATIVE ANALYSIS OF DENSITY VACANCIES AND IMPURITY IN STRUCTURE OF PYRITE****Onufrienok V.V.***Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru*

By the micro-probe analysis (EPMA) was studied pyrite deposit «Panimba» (Krasnoyarsk region). The calculation of the density impurity atoms and the density of vacant positions in the structure of natural pyrite with different ratios of S / Fe in the samples were conducted. The density of the vacant positions separately for the cation and anion vacancies is calculated. The distribution of the density impurity atoms (Co, Ni, Cu and Au) at different densities of vacant positions in the samples is calculated. Found that the structure of pyrite without vacant position virtually free of impurity atoms, but limit for density of vacant positions in the structure of pyrite is $2,5 \cdot 10^{-2}$. Shown that density gold in the structure of pyrite is a maximum, if the density of vacant positions dumbbells divalent sulfur (S₂)²⁻ is equal to $\sim 5 \cdot 10^{-2}$. Proved that for the specimens composition S/Fe = 2,00 the density of vacant positions in the structure can not be equal to zero.

Keywords: cation vacancies, gold, impurity atoms, crystal structure, pyrites

Природный минерал пирит, обычно представляемый формулой FeS₂, часто встречается в золотосодержащей руде [6, 7, 10]. В золоторудных месторождениях золото может быть связано с пиритом как пространственно, так и в виде микроскопических включений в нём или примесных атомов в его структуре. Этот минерал считается одним из ассоциирующихся с золотом минералов, и содержит, подобно всем природным минералам, примесные атомы в кристаллической структуре. Это, кроме атомов золота, примесные атомы кобальта, никеля, меди, а также много других ценных для народного хозяйства металлов, например, серебра или платины. Относительно высокая концентрация примесных атомов в пирите, несомненно, отражается в типоморфизме минералов. Одним из факторов, влияющих на типоморфные свойства минералов, является наличие вакансий в кристаллической структуре [1–3, 8].

Изоструктурная группа пирита в общем случае представляется пространственной группой Pa3 [5, 8, 10]. Наличие примесных атомов в структуре пирита сопровождается деформацией кубической структуры пирита

иногда до триклинной симметрии [4] и возникновению в базисной кристаллической матрице вакантных позиций, влияние которых на свойства минералов исследовано фрагментарно. Интерес представляет количественное сопоставление концентраций примесных атомов (в том числе золота) с процентным содержанием вакантных позиций в структуре пирите.

Косвенная связь концентрации золота в горных породах и рудах и физико-химическими свойствами сопутствующих золоту минералов, является объектом пристального внимания при количественном прогнозировании. Актуальность подобных исследований связана, в первую очередь, с расширением золотодобычи в стране, что требует переоценки известных месторождений, а также поиском и прогнозированием новых золотоносных объектов.

Цель исследования:

а) на основе результатов микрозондового анализа исследовать концентрацию точечные дефекты различной природы в структуре пирита месторождения «Панимба»;

б) вывести расчетные формулы и рассчитать плотности примесных атомов

и плотности вакантных позиций в структуре пирита;

в) на основе полученных численных значений плотности различного рода примесных атомов проанализировать тенденции их преимущественного расположения в структуре образцов с различной плотностью вакантных позиций в структуре.

Материал и методы исследования

Исследовался пирит из участка Михайловский месторождения «Панимба» в Енисейском крае (Красноярский край, Россия). Химический состав изучаемых пирротинов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «СamebaX-Micro» в лаборатории микрозондового анализа СО РАН.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты микрозондового анализа природного пирита рудника «Михайловский» золоторудного месторождения «Панимба», а на рис. 1 и 2 графически представлены результаты расчетов плотности примесных атомов в пирите. Результаты микрозондового анализа определяются в массовых процентах, поэтому не приемлемы для анализа кристаллической структуры образцов. Это объясняется тем, что результаты микрозондового анализа зависят одновременно от двух параметров – плотности примесных атомов в образце и их порядковым номером в таблице Менделеева. Отметим, что для анализа структуры необходимо знать среднее значение примесных атомов на узле, т.е. плотность примесных атомов. Очевидна поэтому необходимость математической обработки результатов микрозондового анализа для расчета плотности примесных атомов в структуре минерала.

Как следует из результатов микрозондового анализа образцов, пирит практически всегда является нестехиометрическим (табл. 1). Отклонения состава природного пирита от стехиометрического лучше представлять химической формулой $(\text{Fe}^{+2})_{\alpha}((\text{S}_2)^{-2})_{\beta}$, поскольку в образцах варьируется соотношение S/Fe даже в пределах одного участка (рудника «Михайловский»). Таким образом, «гантели» из двух ионов серы удобнее представлять одной формульной единицей, поэтому и плотность анионных вакантных позиций – это не что иное, как плотность вакантных позиций «гантелей» из атомов серы. В табл. 1 представлены значения α и β , вычисленные на основе процентного содержания железа и серы в пири-

те, определенных методом микрозондового анализа. Отношение S/Fe в данном случае будет определяться отношением $2\beta/\alpha$, поскольку каждую позицию гантели занимают два атома серы, а плотность вакантных позиций (n) будет определяться уравнением: $(1 - \alpha) = (2\beta - 2) = n$. Отрицательное значение соответствует плотности анионных вакансий (в данном случае – гантелей из двух атомов серы), а положительное значение – плотности катионных вакансий (плотности вакантных позиций в узлах кристаллической решетки). Таким образом, параметры α и β являются линейно зависимыми, поскольку в структуре не может одновременно быть дефицит серы и железа. В противном случае такая структура находилась бы в метастабильном состоянии и через определенное время (время релаксации), в результате процессов рекомбинации вакансий железа и серы, реализовалась бы такая структура, в которой остались бы только вакансии железа или серы, в зависимости от того, плотность каких вакансий преобладало в структуре до процессов рекомбинации.

Если α и β равны единице (стехиометрический состав FeS_2), то, как показывает расчет, железа в образце должно составлять 46,547 мас.%, а серы – 53,453 мас.%. Только в этом случае в структуре пирита нет катионных или анионных вакансий. Отличие результатов микрозондового анализа образца от этих расчетных значений железа и серы указывает на наличие катионных или анионных вакантных позиций в структуре пирита. Интерес представляет сопоставить плотность вакантных позиций с соотношением S/Fe в образцах. На рис. 1 это показано в виде графика, который достаточно хорошо описывается формулой:

$$Y = 0,325x - 0,65, \text{ при стандартном отклонении } \delta_n = 78,71 \cdot 10^{-4}.$$

Из представленного на рис. 1 графика (а также, из табл. 1) видно, что образцы с одинаковым значением S/Fe могут иметь различную плотность вакансий в структуре. В частности, пирит стехиометрического состава может иметь вакансии, а может не иметь. Более важным, в этом смысле, оказывается не отношение S/Fe, а процентное содержание серы и железа в образцах, этим и объясняется, что образцы с одинаковым отношением S/Fe имеют различную плотность вакансий.

Хотя все значения плотности примесных атомов в структуре образцов представлены в табл. 1, графическое представление

этих результатов более наглядно показывают, сколько образцов с одинаковой плотностью вакантных позиций в структуре пирита имеют примесные атомы кобальта (рис. 2) и никеля (рис. 3), и какова рас-

четная плотность этих примесей в образце. Отметим, что в образцах с одинаковой плотностью вакантных позиций, плотность примесных атомов может отличаться как по величине, так и по типу атомов примеси.

Таблица 1

Результаты микрозондового анализа (EPMA) и результаты расчетов плотности примесных атомов (*) и вакантных позиций (n) в структуре пирите

S/Fe	Fe ⁺² α	(S ₂) ⁻² β	Fe ⁺² мас. %	(S ₂) ⁻² мас. %	n	Au*·10 ⁻³	Au, % мас	Ni*·10 ⁻²	Ni, % мас.	Co*·10 ⁻²	Co, % мас
2,05	0,9829	1,0085	45,79	53,95	0,017	0,243	0,040	0,163	0,080	0,138	0,068
1,93	1,0237	0,9881	47,57	52,73	-0,024	0,347	0,057	0,309	0,151	0,102	0,050
2,01	0,9958	1,0020	46,24	53,43	0,004	0,244	0,040	0,016	0,008	0,071	0,035
2,01	0,9971	1,0014	46,13	53,20	0,003	0,300	0,049	0,111	0,054	0,135	0,066
1,99	1,0043	0,9978	46,19	52,70	-0,004	0,154	0,025	0,221	0,107	0,127	0,062
2,00	1,0009	0,9995	46,44	53,25	-0,001	0,305	0,050	0,114	0,056	0,159	0,078
2,00	1,0015	0,9992	46,14	52,86	-0,002	0,081	0,013	0,159	0,077	0,171	0,083
1,98	1,0060	0,9969	46,47	52,88	-0,006	0,073	0,012	0,092	0,045	0,160	0,078
2,07	0,9785	1,0107	45,52	53,99	0,021	0,061	0,010	0,366	0,179	0,191	0,094
1,97	1,0101	0,9949	46,53	52,63	-0,010	0,123	0,020	0,134	0,065	0,127	0,062
1,99	1,0044	0,9977	46,20	52,70	-0,004	0,110	0,018	0,172	0,083	0,148	0,072
2,02	0,9936	1,0031	45,98	53,31	0,006	0,214	0,035	0,014	0,007	0,101	0,049
1,98	1,0069	0,9965	46,63	52,99	-0,007	0,031	0,005	0,156	0,076	0,145	0,071
1,95	1,0162	0,9918	47,36	53,08	-0,016	0,212	0,035	-	-	0,087	0,043
1,95	1,0157	0,9921	47,30	53,05	-0,016	0,176	0,029	0,401	0,196	0,108	0,053
2,01	0,9982	1,0008	46,38	53,40	0,002	0,408	0,067	0,037	0,018	0,092	0,045
1,99	1,0023	0,9988	46,49	53,20	-0,002	0,207	0,034	0,024	0,012	0,114	0,056
2,03	0,9904	1,0047	45,83	53,39	0,010	0,300	0,049	-	-	0,182	0,089
1,99	1,0032	0,9983	46,44	53,07	-0,003	0,361	0,059	0,022	0,011	0,084	0,041
2,03	0,9901	1,0049	45,97	53,58	0,010	0,250	0,041	0,014	0,007	0,061	0,030
2,04	0,9878	1,0060	45,88	53,66	0,012	-	-	0,079	0,039	0,061	0,030
2,01	0,9951	1,0024	45,48	52,61	0,005	0,049	0,008	1,053	0,506	0,205	0,099
1,99	1,0043	0,9978	45,94	52,41	-0,004	0,192	0,031	0,179	0,086	0,135	0,065
1,98	1,0060	0,9969	45,96	52,30	-0,006	0,124	0,020	0,271	0,130	0,099	0,048
2,00	0,9996	1,0001	46,92	53,91	0,0004	0,079	0,013	0,081	0,004	0,107	0,053
1,98	1,0078	0,9960	47,06	53,41	-0,008	0,255	0,042	0,043	0,021	0,140	0,069
1,98	1,0057	0,9971	46,45	52,88	-0,006	0,104	0,017	-	-	0,105	0,051
1,98	1,0058	0,9970	47,15	53,67	-0,006	0,393	0,065	0,012	0,006	0,099	0,049
1,95	1,0179	0,9910	47,21	52,78	-0,018	0,354	0,058	-	-	0,106	0,052
1,95	1,0161	0,9919	47,34	53,07	-0,016	0,212	0,035	-	-	0,116	0,057
1,95	1,0152	0,9923	47,35	53,15	-0,015	0,218	0,036	-	-	0,091	0,045
1,97	1,0106	0,9946	47,16	53,30	-0,011	0,091	0,015	0,016	0,008	0,081	0,040
1,95	1,0164	0,9917	47,13	52,81	-0,016	-	-	-	-	0,045	0,022
2,04	0,9866	1,0066	45,19	52,95	0,013	0,299	0,048	2,264	1,090	0,563	0,272

Анализ представленных на рис. 2 и 3 результатов микрозондового анализа показывает, что максимальное число проб пирита, содержащих никель и кобальт, расположены вблизи значения плотности вакантных анионных позиций, равного $5 \cdot 10^{-2}$. Как уже отмечалось, пирит, не содержащий вакансий в структуре, примесных атомов не

содержит. При стехиометрическом составе пирита FeS₂, структура которого не содержит вакантных позиций, содержание железа в образце должно составлять 46,54 мас. %, а содержание серы – 53,45 мас. %. Отличие результатов микрозондового анализа образца (табл. 1) от этих расчетных значений железа и серы указывает на наличие кати-

онных или анионных вакантных позиций в структуре пирита. Как следует из табл. 1, даже если для образца выполняется соотношение $S/Fe = 2,00$, в структуре пирита все равно возможны вакантные позиции. Например, в табл. 1 представлены результаты микрозондового анализа двух образцов с одинаковым соотношением $S/Fe = 2,00$, однако массовый процент железа у них различен – 46,44 мас. % и 46,14 мас. %. Оба

представленных значения микрозондового анализа отличаются от расчетного значения, равного 46,54 мас. %, а это можно объяснить лишь тем, что структура содержит вакантные позиции. Все это лишний раз доказывает необходимость расчета, как плотности атомов базисной матрицы, так и плотности различного рода примесных атомов в структуре, а не ограничиваться только результатами микрозондового анализа.

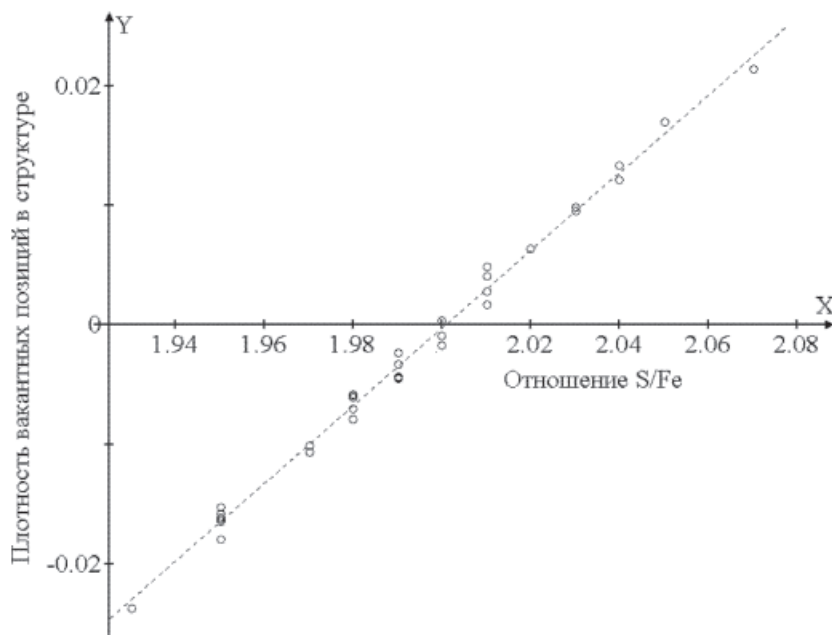


Рис. 1. Плотность вакантных позиций в структуре пирита с различным соотношением S/Fe

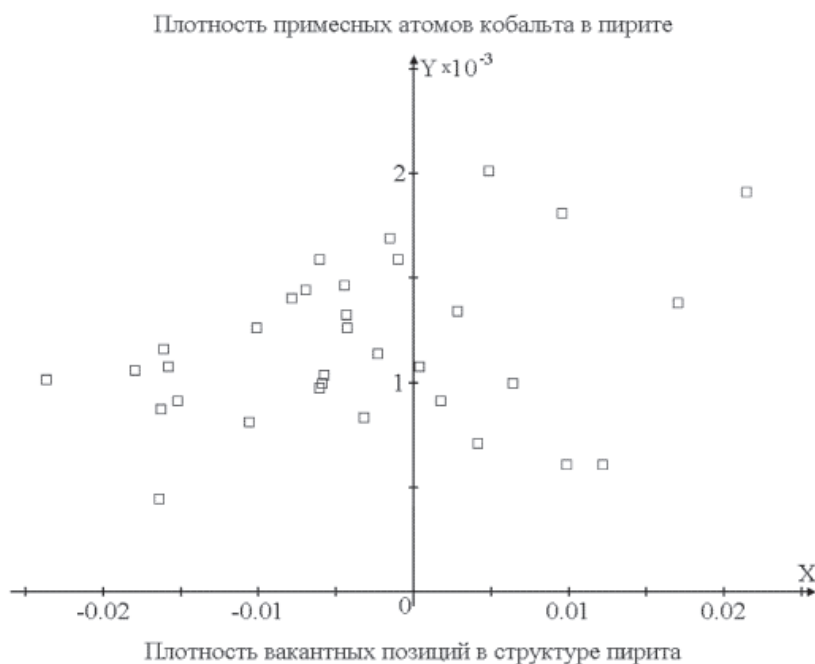


Рис. 2. Содержание кобальта в структуре пирита в зависимости от плотности вакантных позиций

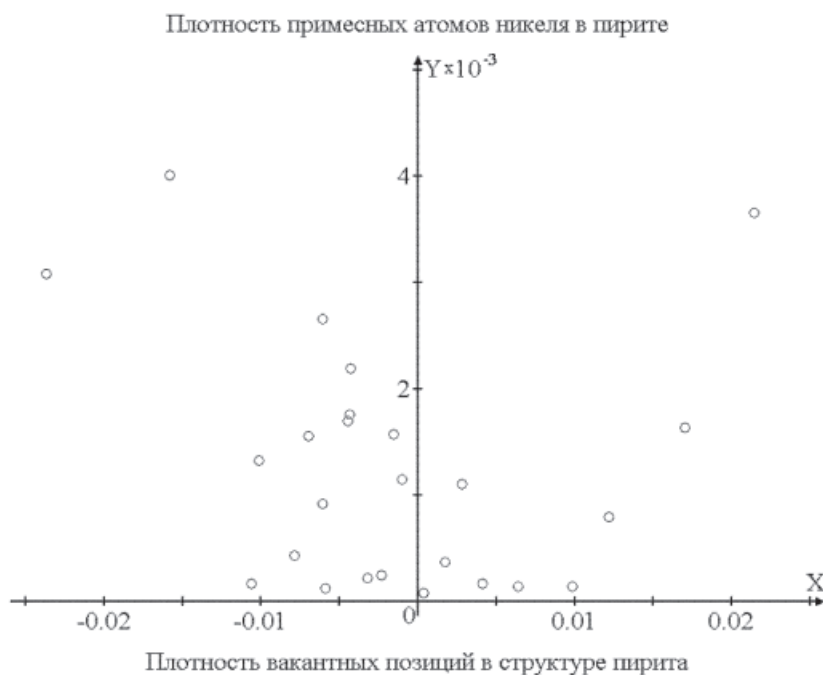


Рис. 3. Содержание никеля в структуре пирита в зависимости от плотности вакантных позиций

Отметим, что присутствие примесных атомов в структуре пирите возможно только при наличии в ней вакантных позиций. Этот факт заставляет предполагать, что вакансии в кристаллической структуре играют определенную роль при внедрении примесных атомов. Детальный анализ значений плотности примесных атомов показывает, что примесные атомы достаточно низкой плотности расположены преимущественно в междоузлиях кристаллической структуры. Как показывает проведенные аналитические сопоставления, только после превышения плотности примесных атомов определенного значения реализуются процессы изоморфного замещения атомов базисной кристаллической матрицы. Установлено (этот вывод подтверждается и представленными на рисунках 2–4 результатами), что идеальная кристаллическая структура примесных атомов не содержит, следовательно, для внедрения в междоузлия кристаллической структуры атомов примеси, вакантные позиции необходимы. Анализ рис. 2 и 3 показывает, что более предпочтительным при внедрении атомов примеси в структуру является наличие в ней анионных, а не катионных вакансий. Можно предположить, что это связано с размерами вакантных позиций в структуре. Отметим, что вакантные позиции анионных вакансий существенно превышают размеры катионных вакансий.

Как уже отмечалось, примесные атомы, расположенные в междоузлиях, деформируют кристаллическую структуру. Очевидно, что для деформации кристаллической структуры, содержащей вакантные позиции, требуется меньшая энергия, причем, чем больше размеры вакантной позиции, тем требуется меньше энергии для ее деформации. Этим можно объяснить, почему структуры с анионными вакантными позициями являются более предпочтительными для атомов примеси. Наличие примесных атомов в пирите стехиометрического состава объясняется также существованием в их структуре вакантных позиций.

Атомы благородных металлов расположены правее атомов кобальта и никеля в таблице Менделеева, поэтому их размеры превосходят размеры этих атомов. Внедрение атомов золота или меди в междоузлия сопровождается большей деформацией структуры, в результате этого их плотность в среднем уступает плотности примеси никеля и кобальта.

На рис. 4 представлена плотность вакансий и расчетная плотность примеси меди в образцах. Пирит, содержащий в структуре медь, достаточно редко встречался в руднике «Михайловский», поэтому весовой процент меди в пирите в табл. 2 не приводится, а показаны только на рис. 4 расчетные значения ее плотности, а также плотность вакантных позиций в структуре.

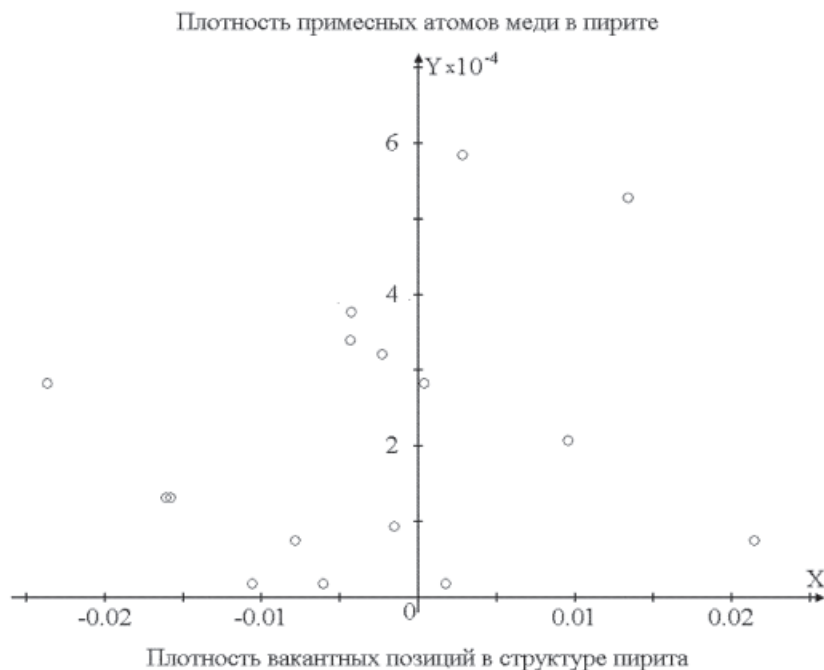


Рис. 4. Содержание меди в структуре пирита в зависимости от плотности вакантных позиций

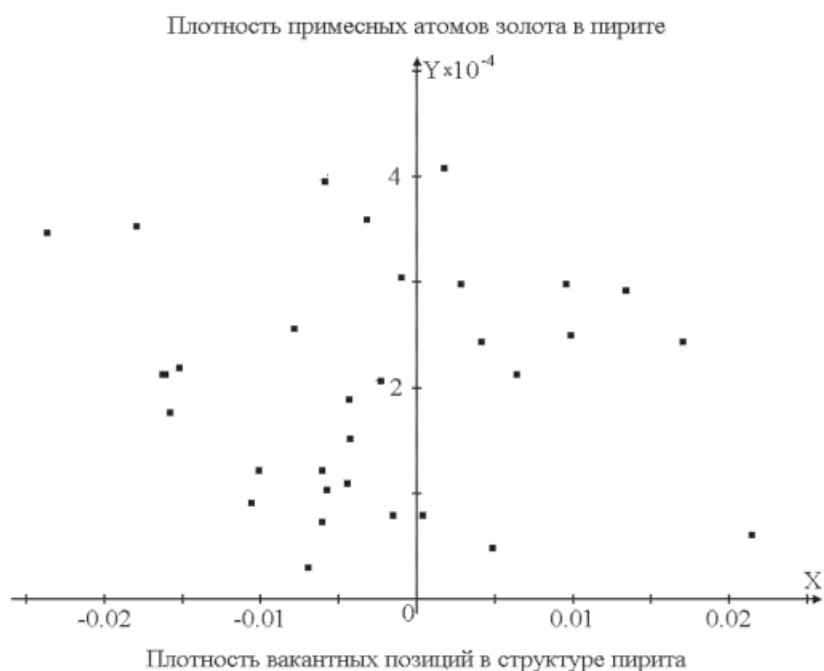


Рис. 5. Содержание золота в структуре пирита в зависимости от плотности вакантных позиций

Отметим, что, образцы, у которых плотность вакантных позиций в структуре превышала значение $2,5 \cdot 10^{-2}$ ($n > 2,5 \cdot 10^{-2}$) в пределах рудника «Михайловский» не обнаружены. Можно предположить, что пириты, для которых плотность вакантных позиций $n > 2,5 \cdot 10^{-2}$, не существуют в природе в стабильном состоянии, а найденная экспериментально величина и есть пре-

дельно допустимая плотность вакантных позиций в структуре пирита. На рис. 3–5 наглядно показано, что наибольшая суммарная величина любого типа примеси характерна для таких образцов, у которых плотность вакантных анионных позиций в структуре близка к значению $5 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, атомы примеси внедряются в междоузлия кристаллической структуры

только при наличии в ней какого-то рода вакантных позиций, однако существует критическая плотность вакансий в структуре, не допускающая дальнейших структурных деформаций, а, следовательно, и внедрение в междоузлия примесных атомов. Из этого следует, что пирит с максимальным содержанием атомов примеси имеет плотность вакантных позиций между этими двумя критическими значениями плотности.

Примесь золота в структуре пирита имеет особое практическое значение, поэтому проанализируем детально рис. 5, на котором представлена плотность примесных атомов золота в структуре пирита с различной плотностью катионных и анионных дефектов. Наибольшее число точек расположено, как и на всех остальных рисунках, представляющие плотности примесных атомов, вблизи значения $5 \cdot 10^{-2}$. Аналогично другим примесным атомам, примесь золота в пирите, для которого плотность вакантных позиций удовлетворяет неравенству $n > 2,5 \cdot 10^{-2}$, не обнаружена. Таким образом, примесные атомы золота в этом смысле ничем не отличаются от других примесных атомов и закономерности их внедрения в междоузлия кристаллической решетки аналогичны другим примесным атомам.

Выводы

Получены аналитические выражения и произведен расчет плотности примесных атомов и плотности вакантных позиций в структуре природного пирита месторождения «Панимба» с различным соотношением S/Fe в образцах. Плотность вакантных позиций рассчитывалась отдельно по катионным и анионным вакансиям, а также отдельно по каждому сорту примесного атому

Графически представлено распределение плотности примесных атомов Co, Ni, Cu и Au при различной плотности вакантных позиций в образцах. Определена предельно допустимая плотность вакантных позиций в структуре пирита, равная $2,5 \cdot 10^{-2}$.

Установлено, что плотность атомов золота максимальна в структуре пирита, содержащего анионные вакантные позиции. При этом плотность вакантных позиций двухвалентных гантелей серы (S₂)⁻² равна $\sim 5 \cdot 10^{-2}$.

Показано, что если структура пирита не содержит вакантных позиций, то практически не содержит и примесных атомов, причем отношение S/Fe = 2,00 в пирите не является необходимым и достаточным условием отсутствия вакантных позиций в структуре. Доказано, что у пирита стехиометрического состава (S/Fe = 2,00) плотность вакантных позиций в структуре может быть отлична от нуля, т.о. в структуре могут существовать вакантные позиции.

Список литературы

1. Онуфриенок В.В., Звегинцев А.Г. Высокотемпературное магнитное упорядочение в гексагональном пирротине // Геомagnetизм и Аэрономия. – 1981. – Т.21. – № 5. – С. 898–902.
2. Онуфриенок В.В., Сазонов А.М. Особенности атомов внедрения в структуре пирротинов месторождения «Панимба» // Всероссийская научно-практическая конференция «Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Пирротиновое ущелье». Апатиты. – 2011. – С. 51–58.
3. Франк-Каменецкая О.В. Рождественская И.В. Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов: монография // Космосинформ. – М., 2001. – 239 с.
4. Bayliss P. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite // American Mineralogist. – 1977. – Vol. 62. – P. 1168–1172
5. Fleet M.E. Structural aspects of the marcasite-pyrite transformation // The Canadian Mineralogist – 1970. – Vol. 10. – P. 225–231.
6. Gait R.I., Dumka D. Morphology of pyrite from the Nanisivik mine, Baffin Island, Northwest Territories // The Canadian Mineralogist. – 1986. – Vol. 24. – P. 685–688.
7. Larocque A.C.L., Hodgson C.J., Cabri L.J., Jackman J.A. Ion-microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the Moberly VMS deposit in northwestern Quebec: evidence for metamorphic remobilization of gold // The Canadian Mineralogist. – 1995. – Vol. 33. – P. 373–388.
8. Lynch G. Metamorphism of arsenopyrite – pyrite – sphalerite – pyrrhotite lenses. Western Cape Breton Island. Nova scoti // The Canadian Mineralogist – 1995. – Vol. 33. – P. 105–114.
9. Manning P.G., Ash L.A. Mössbauer spectral studies of pyrite, ferric and high-spin ferrous distributions in sulfide-rich sediments from Moira Lake, Ontario // The Canadian Mineralogist. – 1979. – Vol. 17. – P. 111–115.
10. Rickard D., Luther G. Chemistry of Iron Sulfides // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 514–565.