

А. П. ЛИХАЧЕВ, Н. Г. ЧУВИКИНА, Л. И. КОЖЕВНИКОВА

О ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ МОНОКЛИННОГО ПИРРОТИНА ВЫШЕ 320°

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 19 XI 1970)

По многочисленным экспериментальным данным моноклинный пирротин характеризуется как низкотемпературное соединение, образующееся ниже 320° (1, 5, 12). Прямой синтез этого минерала осуществлялся при температурах, не превышающих 200° (9-12). А устойчивость его, в случае нагревания в эвакуированных ампулах, сохраняется только до 320—325°, после чего он начинает приобретать гексагональную структуру (β-превращение) (5)*. В этом же температурном интервале (320—325°) моноклинная фаза резко изменяет магнитную восприимчивость, превращаясь из ферромагнетика в парамагнетик (5, 8). Все эти данные хорошо согласуются с представлениями о происхождении существующих в природе низкотемпературных образований моноклинного пирротина, но не всегда пригодны, как показали Десбороу и Карпентер (4), для объяснения генезиса больших масс этого минерала, наблюдаемых в высокотемпературных месторождениях.

В наших экспериментах получен моноклинный пирротин, образующийся в интервале 325—415°. Синтез его осуществлялся в 10% водном растворе хлористого аммония методом транспортной реакции. Опыты проводились в герметизированных кварцевых ампулах, помещаемых в стальной автоклав (15), и в титановых автоклавах с внутренним размером 12 × 350 мм.

В качестве исходного материала взяты были руды Талнахского месторождения, в составе которых находились моноклинный пирротин (73,6 об. %), пентландит (8,6%), халькопирит (6,3%), магнетит (2,6%) и нерудные минералы (8,9%). Рудная навеска в виде кусочков размером до 5 мм бралась в количестве 20—22 г, а заполнение реактора раствором хлористого аммония составляло около 60% (от 12 до 15 мл) его свободного пространства. Нагрев автоклавов производился в горизонтальных трубчатых печах с регистрацией температуры хромель-алюмелевыми термопарами, размещаемыми по внешней стенке автоклава, и электронным потенциометром с точностью ± 0,5%. Продолжительность опытов занимала от 10 час. до 3,5 суток, при длительности ввода автоклава в нужный температурный режим от 25 мин. до 24 час. Температура в горячей зоне (в зоне растворения) автоклавов в зависимости от режима опыта составляла 450—528°, а в зоне кристаллизации (холодной зоне) изменялась в пределах 325—415°. По окончании опытов осуществлялась резкая закалка путем охлаждения автоклава в холодной воде.

Выкристаллизованный в холодной зоне моноклинный пирротин имел вид плоских, сильно удлиненных (до 3 мм) и нередко сдвойникованных кристаллов, приросших к нижней стенке ампулы (автоклава). В наиболее длительных и высокотемпературных опытах он образовывал сплошную

* В опытах Каллеруда и др. (7) природный моноклинный пирротин переходил в гексагональную форму при 265°, а в экспериментах Юнда и Холла (12) синтетический моноклинный пирротин становился метастабильным при 290°, когда он начал разлагаться на гексагональный пирротин и пирит. В то же время, данные Кларка (3) указывают на устойчивость этого минерала до 320°.

массу плотно сросшихся ксеноморфных зерен размером до 0,5 мм. Кроме моноклинного пирротина, в холодной зоне постоянно находились пластинчатые шестиугольной формы кристаллы гексагонального пирротина и редко встречаемые зерна халькопирита и магнетита. В соотношениях между моноклинным и гексагональным пирротинами не обнаруживалось взаимных прорастаний, но часто проявлялись признаки нарастания зерен первого минерала на кристаллы второго. Количество гексагонального пирротина зависело от длительности ввода автоклава в высокотемпературный режим. В случае медленного нагрева его было больше (до 70 вес. %), чем при резком подъеме температуры, когда он составлял менее 30 вес. % вновь образованного материала. Количественная зависимость гексагонального пирротина от скорости ввода автоклава в высокотемпературный режим, а также характер соотношения его с моноклинным пирротинном и относительно высокое содержание в нем железа указывают, что гексагональная фаза пирротина в основном выделялась в начальный период процесса переноса вещества, в то время когда в зоне кристаллизации концентрация серы была недостаточной для образования моноклинного пирротина.

Под микроскопом в отраженном свете моноклинный пирротин проявляет обычные для него оптические свойства. В иммерсии при большом увеличении (2500×) основная масса его зерен имеет однородную поверхность. При нанесении магнитной суспензии кристаллы пирротина обнаруживали сильные ферромагнитные свойства (как и при воздействии постоянного магнита) и однородную структуру. Состав моноклинной фазы, судя по микрохимическим определениям, изменяется в пределах 45,0—47,0 ат. % железа при содержании 0,1—0,2 вес. % никеля. Состав же сосуществующего гексагонального пирротина, определяемый по отражению (102) при помощи диаграммы Арнольда⁽¹³⁾, колеблется в интервале 48,9—47,1 ат. % железа. Рентгенометрические данные моноклинного пирротина не выявляют каких-либо принципиальных особенностей в его кристаллической структуре (табл. 1). Обращает на себя внимание лишь большая изменчивость (от 2,050 до 2,070 Å) межплоскостных расстояний d (202 и (202), связанная с непостоянством состава полученного пирротина.

Синтезированный моноклинный пирротин, помимо всего, испытывался нагреванием. Эти опыты проводились в вакуированных топочестенных кварцевых ампулах с внутренним размером 50×5 мм. Навеска рудного материала, либо истертого в тонкий порошок, либо в виде натуральных зерен, составляла около 20 мг. Магнитность минерала контролировалась визуально при помощи постоянного магнита.

В процессе опытов было обнаружено, что синтезированный моноклинный пирротин, как обычно, теряет свою магнитную восприимчивость около 320°, но после даже самого резкого охлаждения (путем сбрасывания ампулы в холодную воду) мгновенно ее восстанавливает. Обратимость этого свойства (при продолжительности нагрева от 5 мин. до 10 час.) сохраняется до температуры 500—550°, после чего охлажденный рудный материал становится совершенно инертным к воздействию магнита. Рентгеновский контроль нагреваемых навесок показал (рис. 1а), что

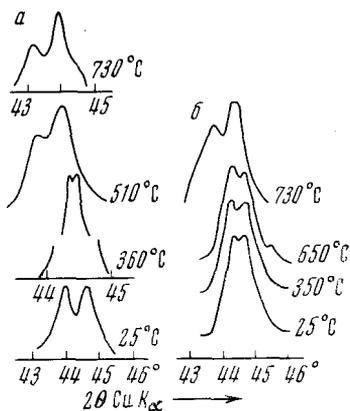


Рис. 1. Изменение отражений (202) и (202) синтетического (а) и природного (б) пирротинов под воздействием нагрева. Дифрактометрическая съемка нагреваемых проб производилась после 10-минутной их выдержки при каждой температуре и последующего резкого охлаждения

Рентгенограммы пирротинов

№ линии	Синтетический моноклинный пирротин				Природный моноклинный пирротин (Кочкарское месторождение)				№ линии	Синтетический моноклинный пирротин				Природный моноклинный пирротин (Кочкарское месторождение)			
	до нагрева		после нагрева при 730° 10 мин.		до нагрева		после нагрева при 730° 10 мин.			до нагрева		после нагрева при 730° 10 мин.		до нагрева		после нагрева при 730° 10 мин.	
	l	d, Å	l	d, Å	l	d, Å	l	d, Å		l	d, Å	l	d, Å	l	d, Å	l	d, Å
1																	
2	3	—	3	—	1	5,72	—	—	29	—	1	1,356	—	—	—	—	
3	1	(3,26)	3	(3,30)	2p	(3,28)	—	(3,31)	30	—	6	1,338	—	—	—	—	
4	1	3,02	3	3,14	—	—	—	—	31	7	1,321	4	1,318	6	1,319	7	1,326
5	7	2,95	6	2,98	7	2,96	7	2,99	32	1	(1,301)	4	(1,291)	—	—	4	1,298
6	4	(2,89)	2	(2,94)	2	(2,89)	2	(2,92)	33	4	1,289	3	1,280	3	1,228	—	—
7	1	2,84	2	2,85	—	—	—	—	34	1	1,241	4	(1,236)	1	(1,222)	—	—
8	1	2,63	7	2,67	8	2,62	8	2,67	35	3	(1,218)	4	(1,229)	3	(1,214)	4	1,218
9	8	—	4	2,52	—	—	—	—	36	4	(1,212)	4	1,193	1,1	1,193	—	—
10	6	(2,27)	5	(2,31)	5	(2,26)	5	(2,29)	37	1	1,188	4	1,187	—	—	—	—
11	1	2,15	1	2,15	1	2,14	—	—	38	5	1,175	—	—	3	1,175	4	1,180
12	—	—	2	2,12	—	—	—	—	39	4	(1,156)	4	(1,167)	2p	(1,154)	3	(1,160)
13	10	2,061	10	2,080	10	2,052	10	2,073	40	—	4ш	1,142	1	1,137	—	—	
14	1	2,056	—	—	10	2,045	—	—	41	1	1,125	7	1,121	1	1,121	—	—
15	1	2,020	3	2,027	—	—	—	—	42	—	—	6	1,113	—	—	—	—
16	1	1,970	—	—	—	—	—	—	43	6	1,106	1	1,105	4	1,106	7	1,105
17	—	—	4	1,941	1	1,923	—	—	44	9	1,100	—	—	7	1,100	—	—
18	—	—	4	1,911	—	—	—	—	45	4	(1,098)	4	1,093	—	—	—	—
19	5	(1,894)	—	—	4	(1,889)	—	—	46	1	1,080	—	—	—	—	—	—
20	2	1,867	3	(1,800)	2	1,841	—	—	47	5	1,069	—	—	4	1,070	5	1,075
21	2	(1,769)	2	1,753	2	(1,760)	1	(1,781)	48	9	1,050	7ш	1,057	7ш	1,049	7	1,051
22	8	1,719	7	1,730	8	1,712	7	1,728	49	7	1,047	2	1,050	2	1,044	1	1,043
23	1	1,638	5	1,642	1	1,621	—	—	50	3	1,033	1	1,035	1	1,139	2	1,036
24	2	1,604	1	1,615	4	1,602	5	1,613	51	—	—	4	1,026	—	—	—	—
25	5	(1,589)	—	—	1	(1,584)	2	(1,588)	52	4	1,002	—	—	1	1,003	2	1,006
26	4	1,488	1	1,485	2	1,485	2	1,498	53	7	0,996	3	0,999	5ш	0,995	5	0,996
27	3	(1,459)	3	(1,470)	2	(1,456)	2	(1,462)	54	5	0,994	3	0,998	4ш	0,993	4	0,994
28	5	1,442	3	1,453	4	1,439	5	1,445	55	—	—	6	0,979	—	—	—	—
29	5	1,428	2	1,431	4	1,428	—	—	56	3	1,976	3	0,978	—	—	—	—

Примечание. Камера РКД, D=57,3 мм, Fe-излучение, без фильтра, асимметричный метод; рефлекс 12 и 13 уточняются по дифрактограммам, снятым на УРС 50-ИМ, Cu-излучение с Ni-фильтром.

симметричные отражения (202 и 20 $\bar{2}$) исходного материала после нагревания около 340° в течение 10—60 мин., в отличие от низкотемпературных пирротинов, не проявляют существенных изменений. Нагрев при 360° вызывает сужение пиков, но рисунок их сохраняется. И только после нагрева около 500° фиксируется одиночный пик гексагонального пирротина, причем преобразование это сопровождается необратимой потерей магнитности минерала. Дальнейшее нагревание при более высоких температурах приводит к образованию троилита (см. рис. 1) (4).

Аналогичные свойства были обнаружены и у природных моноклинных пирротинов Талнахского и Кочкарского месторождений. Из Талнахского месторождения нагреванию подвергались пентландитсодержащий пирротин халькопирит-пентландит-пирротиновых руд (примесь пентландита составляла около 10%, халькопирита и магнетита < 0,5%) и пирротин экзоконтактовых пирит-пирротиновых образований (пирит в нагреваемой пробе не наблюдался). Моноклинный пирротин Кочкарского месторождения (из коллекции Н. Ершовой) не содержал каких-либо видимых под микроскопом минеральных примесей. В составе его, по микрохимическим определениям, находилось 60,6 вес. % железа и 39,8 вес. % серы. Кристаллическая структура Кочкарского пирротина в исходном состоянии и ее эволюция при нагревании характеризуются рентгенометрическими данными, представленными в табл. 1 и на рис. 1б.

Нагревание природных пирротинов показало, что структурная инверсия их также происходит при более высоких температурах, чем у обычных моноклинных пирротинов. У талнахского пентландитсодержащего пирротина и у пирротина Кочкарского месторождения она была одинаковой и равнялась примерно 720°, а у талнахского пирротина пи-

рит-пирротиновых образований составляла 650°. При этих же температурах наблюдалась необратимая потеря магнитности данных минералов.

Изучение пирротинов под микроскопом после опытов не обнаруживало каких-либо существенных изменений, за исключением пирротиновых проб, нагреваемых выше температуры структурной инверсии. В их материале появлялись микрокристаллические агрегаты, принадлежащие, очевидно (рис. 1), троилиту.

Во всех экспериментах как с искусственными, так и с природными пирротинами при вскрытии ампул после нагрева, начиная с 350° ощущался запах SO₂, а при температурах выше 400° на стенках ампул обнаруживались налеты серы, т. е. проявлялись явные признаки потери минералом серы. Об этом же свидетельствовали проведенные нами опыты по нагреванию пирротинов совместно с серебряным шариком по методу Тулмина и Бартон (14), показавшие, что улетучивание из пирротинов серы начинается примерно с 250°.

Все эти наблюдения заставляют видеть главную причину перехода моноклинного пирротина в гексагональный в потере минералом серы при нагревании. Иначе говоря, структурная инверсия богатых серой моноклинных пирротинов, вызываемая нагреванием, в основном связана с изменением их состава. Отсюда следует, что межплоскостное расстояние *d* (102) преобразованной при нагревании структуры пирротина нельзя использовать для определения состава минерала по диаграмме Арнольда (13), как это предложили делать Бусек и Каллеруд (2, 7).

Необходимо обратить внимание на то, что температура структурной инверсии и необратимой потери магнитности в рассматриваемой группе пирротинов была различной. В настоящее время нельзя дать полного объяснения этому факту, но намечается некоторая зависимость температуры инверсии от температуры образования минерала. Так, искусственные моноклинные пирротины, кристаллизовавшиеся около 350°, имели более низкую (~ 500°) температуру инверсии, чем пирротины, выделяющиеся около 400° (~ 550°). Далее, пентландитсодержащий пирротин высокотемпературных руд Талнахского месторождения, а также кочкарский пирротин показали более высокую температуру превращения (~ 720°), нежели более низкотемпературный пирротин пирит-пирротиновых образований (~ 650°). Возможно, этим же объясняется, что для перевода моноклинного пирротина месторождения Тем Пьют в гексагональный потребовалось всего 265° (7), а для превращения моноклинного пирротина месторождения Бишоф в гексагональную модификацию Гровесу и Форду (6) пришлось нагревать его при 600° в течение 18 час.

Итак, изложенные экспериментальные данные показывают, что моноклинный пирротин может кристаллизоваться при температурах, превышающих 320°, и тем самым свидетельствуют о возможности непосредственного выделения этой модификации пирротина при образовании высокотемпературных сульфидных руд.

Центральный научно-исследовательский
горноразведочный институт цветных,
редких и благородных металлов
Москва

Поступило
19 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. G. Arnold, *Econ. Geol.*, **64**, № 4, 405 (1969). ² P. R. Buseck, *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **61** (1962). ³ A. H. Clark, *Inst. Mining and Met. Trans. Sec. B*, **75**, 232 (1966). ⁴ G. A. Desborough, R. H. Carpenter, *Econ. Geol.*, **60**, № 7, 1431 (1965). ⁵ F. Grønvold, H. Haraldsen, *Acta chem. scand.*, **6**, 1452 (1952). ⁶ D. I. Groves, R. J. Ford, *Am. Min.*, **48**, № 7, 8 (1963). ⁷ G. Kullerud, B. R. Doc et al., *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **62**, 211 (1963). ⁸ F. K. Lotgering, *Phil. Res. Rep.*, **11**, 190 (1956). ⁹ G. Moh, *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **62**, 215 (1963). ¹⁰ G. Moh, G. Kullerud, *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **63**, 207 (1964). ¹¹ A. Sugaki, H. Shima, *Memoirs Faculty Eng. Yamaguchi Univ.*, **16**, 109 (1965). ¹² R. A. Yund, H. T. Hall, *Econ. Geol.*, **64**, № 4, 420 (1969). ¹³ P. Арнольд, В сборн. Пробл. эндоген. месторожд., в. 3 (1966). ¹⁴ П. Тулмин III, П. Б. Бартон мл., В сборн. Термодин. постмагм. процессов, 1968. ¹⁵ М. Н. Годлевский, А. П. Лихачев и др., *ДАН*, **196**, № 5 (1971).