

УДК 549.3.322.1

МИНЕРАЛОГИЯ

И. Е. ГОРБУНОВА, В. М. ГРИГОРЬЕВА, Н. Г. СОКОЛОВА, Т. И. СМЕЛКИНА

## ОБ АНИЗОТРОПНОМ ПЕНТЛАНДИТЕ

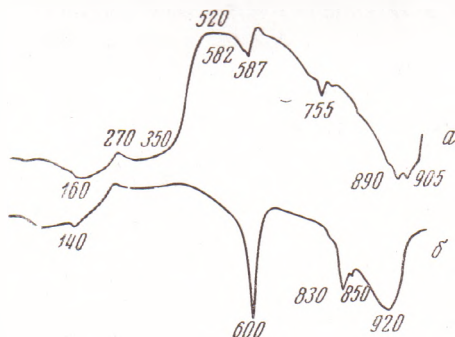
(Представлено академиком Н. В. Беловым 4 V 1973)

Изучая продукты промышленного обжига сульфидных медно-никелевых руд, в частности окатыши Ждановского горно-обогатительного комбината\*, мы столкнулись с явлением, когда мономинеральные, изолированные от других сульфидов зерна пентландита после обжига становились анизотропными. Для выяснения механизма этого полиморфного превращения была поставлена серия лабораторных экспериментов, в которых природный пентландит нагревали при различных температурах. Опыты (в целях приближения к промышленным условиям) проводили в воздушной среде в печи с силитовым обогревом. Тигель с навеской минерала 2 г устанавливали после нагревания печи до заданной температуры (350, 450, 500, 550, 650, 800°), которую измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Время обжига 1–2 часа. Скорость подачи воздуха составляла 0,16 м/сек. Охлаждение до комнатной температуры проводили в течение нескольких секунд. Материалом для опытов послужил пентландит из Мончегорского

месторождения, выделенный в виде мономинеральной фракции чистотой 99%. Крупность зерна во фракции составила 0,2–0,1 мм. Характеристика исходного образца приведена в табл. 1 и 2 и на рис. 1а. Исследование продуктов нагревания пентландита показало следующее.

При температуре 350° никаких видимых изменений в пентландите не наблюдается. При 450° внутри зерен пентландита появляется небольшое количество (~10%) пирротиноподобной анизотропной фазы сиреневато-коричневого цвета в виде отдельных мелких угловатых участков.

Рис. 1. Кривые ДТА пентландита. а — в воздухе, б — в атмосфере аргона



При 500 и 550° количество пирротиноподобной фазы увеличивается (40 и 60% соответственно), а контуры ее приобретают округлые очертания. Состав\*\* фазы является широкопеременным по содержанию Fe, Ni и S. Наблюдается прямая связь между количеством фазы и содержанием в ней элементов. Чем меньше ее выделилось, тем она богаче железом и серой и беднее никелем, и, наоборот, с увеличением ее количества возрастает содержание никеля, а железа и серы — уменьшается. Физические свойства пирротиноподобной фазы находятся в прямой зависимости от состава (табл. 1). Основная масса остаточного пентландита, из которого

\* На комбинате окатывается флотационный концентрат, получаемый из руд печенгских месторождений. Обжиг окатышей автогенный с постепенным повышением температуры до максимальной порядка 1100°.

\*\* Все составы фаз определялись рентгеноспектральным микрозондовым методом на приборе MS-46 «Камека».

Состав и физические свойства продуктов нагревания пентландита

$t$ нагрев., °C	Фаза	Состав, % *					Физические свойства **		
		Ni	Fe	Co	S	$\Sigma$	$H$ , кг/мм <sup>2</sup>	R, %	
								$R_p$	$R_g$
—	Исходный пентландит	38,42	28,25	1,65	32,08	100,40	238	52,4	
450	Пентландит	40,1	24,7	1,6	32,4	98,8	243	48,5	
	Пирротиноподобная фаза	23,4	36,6	1,4	38,9	100,0	452	35,3	41,6
500	Пентландит	39,5	25,7	2,0	31,8	99,0	240	48,3	
	Пирротиноподобная фаза	30,5	30,4	1,5	35,8	98,2	395	33,2	42,6
550	Пентландит	39,5	25,3	1,9	32,3	99,0	228	48,7	
	Пирротиноподобная фаза	35,2	28,0	1,1	35,7	100,0	386	38,4	43,7
650	Анизотропный пентландит	39,8	25,1	1,55	33,6	100,05	315	38,2	44,7
800	»	38,3	25,65	1,7	34,4	98,05	319	38,0	44,0
500—650	$\beta$ -NiS	51,1	10,9	1,4	35,3	98,7		50,8	54,7
800	$Ni_3S_2$	72,3	0,2	1,1	27,8	101,4			

\* Анализы получены на микроанализаторе MS-46 «Камена». Условия съемки: 20 кВ, —20 на,  $d$  зонда 1—2 м,  $K_\alpha$ -излучение; эталоны — чистые металлы, для серы —  $FeS_2$ . Каждый анализ, приведенный в таблице, является средним из 3—5 определений.

\*\*  $H$  измерена на ПМТ-3, с нагрузкой 30 г,  $R$  — на ПООС-1 при  $\lambda$  589 мμ.

выделилась пирротиноподобная фаза, остается практически без изменения. Небольшие колебания в содержании железа и никеля находятся в пределах точности метода  $\pm 2$  отн. % (см. табл. 1 и 2).

При 650° пирротиноподобная фаза так сильно разрастается, что занимает почти всю площадь зерен исходного образца, при этом ее состав приближается к пентландитовому.

В ряде зерен, заполненных анизотропной фазой, четко проявляется блоковая структура, с различной ориентировкой блоков, другие зерна имеют гомогенное строение. Цвет фазы коричневато-розоватый, с явным розовым оттенком, анизотропия цветная от голубого до красного, двуотражение отчетливое. Состав аналогичен исходному пентландиту (табл. 1). По серии отражений на дифрактограмме структуру можно отнести к типу  $NiAs$  с главными значениями  $d$ : 2,97; 2,61; 2,02; 1,74 Å (табл. 2).

По-видимому, целесообразно называть эту фазу анизотропным пентландитом, учитывая то, что она образуется путем прямого перехода природного кубического пентландита в анизотропный с сохранением состава. Механизм этого превращения можно представить себе следующим. В неравновесных условиях эксперимента облегчается диффузия атомов в структуре пентландита. Особенно легко диффундирует железо и в какой-то степени сера в направлении дефектных участков, что приводит к образованию обогащенной железом и серой фазы (пирротиноподобная фаза). С повышением температуры усиливаются диффузионные процессы, благодаря чему анизотропные участки увеличиваются в размерах вплоть до полного заполнения всего зерна; при этом состав замещающей фазы приближается к составу исходной пробы, и образуется уже анизотропный пентландит.

В условиях окислительной среды, в которой производились опыты, образование анизотропного пентландита сопровождается появлением побочных продуктов — окислов железа (гематит, магнетит),  $NiS$ ,  $Ni_3S_2$ . Сульфиды никеля выпадают из пересыщенного  $Ni$  пентландита, когда слишком много железа выводится из системы в виде окислов.  $NiS$  образуется в интервале температур 500—650°,  $Ni_3S_2$  — при 800°.  $NiS$  выделяется в виде

Таблица 2

Рентгенометрическая характеристика продуктов нагревания пентландита ( $d$ , Å)

№ п.п.	Исходный пентландит		500°			550°			650°				800°				По (*)		По (°)	
	$d$	$I$	Pnt, $d$	ППФ, $d$	$I$	Pnt, $d$	ППФ, $d$	$I$	анизотр. Pnt, $d$	$\beta$ -NiS, $d$	остат. Pnt, $d$	$I$	анизотр. Pnt, $d$	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , $d$	остат. Pnt, $d$	$I$	$d$	$I$	$d$	$I$
1	5,79	4																		
2																				
3	3,45	2	3,45		Сл.									4,07		1				
4																				
5	3,03	10	3,03			3,03		7			3,04	1			3,03	1,5	3,31	5		
6				2,96	6		2,96	10	2,97	2,97		10	2,97			7	2,99	5	2,97	
7	2,91	4	2,89		5	2,90		7									2,93	4		
8														2,87		3				
9																				
10	2,76	7					2,608	6	2,614			7	2,614			7	2,62	8	2,765	
11																1			2,617	
12														2,407						
13	2,30	4	2,307		3	2,309		2						2,374						
14	2,222	3																		
15				2,019	6		2,020	8	2,020			10	2,024			10	2,25	2		
16												7				2	2,04	10	2,019	
17	1,93	5	1,934		4	1,937		4		1,989				1,995		1,937				
18																				
19														1,828						
20														1,816						
21	1,771	9	1,777		10	1,780		7			1,778	2	1,803			1,783	1,803	1		
22																				
23				1,712	5		1,714	8	1,717	1,717		8	1,717			4	1,710	5	1,714	
24				1,708	4															
25	1,69	2																		
26																				
27														1,679		1				
28							1,617	1	1,613			2	1,612	1,660		2				
29																	1,591	1		
30																			1,562	
31	1,53	2	1,534		2	1,536		2												
32	1,51	2																		
33																				
34																				1,48
35				1,435	Сл.		1,430	Сл.	1,435			1							1,45	
36	1,30			1,296	2		1,300	2	1,299			2							1,44	
37	1,268	2	1,259		2	1,260		2											1,371	
38													1,233			1				
39	1,134	1																		

Примечание. Условия съемки: дифрактометр УРС-50ИМ,  $\frac{1}{2}$  FeK $\alpha$ , скорость 1/20 в 1°/мин., 35 кв, 10 ма. Межшоскостные расстояния магнетита и гематита при нагревании пентландита в воздухе не приводятся. ППФ — пирротиподобная фаза.

тонких каемок, оконтуривающих блоки анизотропного пентландита или сеточки внутри отдельных блоков. По характерному  $d=1,987 \text{ \AA}$  NiS идентифицируется как  $\beta$ -модификация, по всем остальным свойствам и составу соответствует миллериту;  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  является аналогом природного хизлевудита (см. табл. 1 и 2).

Кривая ДТА (рис. 1) наглядно отражает описанные выше фазовые превращения пентландита. Экзотермический подъем кривой, начиная с  $400^\circ$ , обуславливается окислением и, возможно, расплыванием структуры исходного пентландита; эндотермические прогибы при  $582$  и  $587^\circ$  соответствуют образованию анизотропного пентландита и выпадению  $\beta\text{-NiS}$ ; эндотермический эффект при  $755^\circ$  — образованию  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Резкий прогиб на кривой при температуре  $890^\circ$  отмечает начало плавления пентландита. Эффект анизотропного пентландита на кривой ДТА в окислительной среде проявлен слабо, так как затушеван одновременно идущими процессами окисления. Для сравнения приведена кривая, полученная в аргоне, на которой процесс структурного превращения проявлен более четко в виде глубокого эндотермического эффекта, начинающегося от  $450^\circ$  с максимумом при  $600^\circ$ .

До нас термическую устойчивость пентландита уже изучали (<sup>2-4</sup>). Наиболее обстоятельны исследования Г. Куллеруда (<sup>3</sup>). В экспериментах по нагреванию и закалке синтетического пентландита он получил две фазы (белую и сероватую «medium grey») предположительно различного состава, но одинаковой структуры. Температурой описанного фазового превращения Куллеруд считает  $610^\circ$ .

Лихачев и Брауэр (<sup>2</sup>) при аналогичных экспериментах получили фазу розового цвета, содержащую 29% S, и делают вывод, что это новая фаза, замещающая пентландит в условиях потери образцом серы. Шуман и Кларк (<sup>4</sup>) получали фазу, близкую по составу и структуре к анизотропному пентландиту, как побочный продукт при синтезе пентландита и отнесли ее к  $M_{ss}$  \*.

По-видимому, сероватая фаза Куллеруда, пирротиноподобная фаза Лихачева и Брауэра,  $M_{ss}$  Шумана и Кларка относятся к одной и той же серии твердых растворов, имеющих различное содержание серы от 29 до 37%, но по соотношению Fe:Ni близких к пентландиту. Изученный нами анизотропный пентландит, имеющий 33–34% S, наиболее близок к стехиометрии природного пентландита.

Таким образом, в продуктах нагревания природного пентландита обнаружена неизвестная ранее его анизотропная гексагональная модификация.

Поступило  
1 I 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. М. Григорьева, И. Е. Горбунова, Зап. Всесоюз. мин. общ., 2 серия, т. 100, 4, 438 (1971). <sup>2</sup> А. П. Лихачев, Ю. А. Брауэр, ДАН, т. 186, № 5, 1160 (1969). <sup>3</sup> G. Kul-  
lerud, Canad. Mineral., v. 7, 3, 353 (1963). <sup>4</sup> R. W. Shewman, L. A. Clark, Canad. J.  
Earth. Sci., v. 7, 67 (1970).

\* Моносульфидный железо-никелевый твердый раствор.