

УДК 549.321.21

МИНЕРАЛОГИЯ

И. Е. ГОРБУНОВА, В. М. ГРИГОРЬЕВА, Н. Г. СОКОЛОВА,
Е. Г. ГУСЬКОВА, Э. С. ГОРШКОВ

МАГНИТНЫЙ ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ ПИРРОТИН

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

Нагревание природного гексагонального пирротина в атмосфере Ar в открытой системе с потерей серы ~ 2,5% привело к резкому увеличению магнитной чувствительности, сохраняющейся длительное время в охлажденных образцах. Максимум магнитной чувствительности был зафиксирован у пирротина, нагретого при 620°, что является значительно более высокой температурой, чем ранее указанные в литературе.

Природные пирротины по магнитным свойствам делятся на антиферромагнитные и ферримагнитные (3). Первые существуют в области составов $X = 0-0,10$ *, вторые при $X > 0,10$ (5, 11, 14, 17). Разности с $X = 0-0,13$ имеют гексагональную структуру, а при $X = 0,13-0,15$ — моноклинную (5-9). Немagnetные пирротины при нагревании могут приобретать вторичные магнитные свойства. По термомагнитности пирротинов есть ряд работ. Гаральдсен (10), нагревая пирротины состава $X = 0,05-0,12$, впервые установил два структурно-чувствительных перехода, при которых происходят магнитные превращения. Это α -переход

Таблица 1

Характеристика пирротина, термостатированного при различных температурах

t, °C	Потери S, % (опред. по убыли веса)	I _{TS} · 10 ⁻³ , ед. СГС/г	Содержание, вес. %			H, кг/мм ²	Отражательная способность при λ 589 нм, %		d ₁₀₂ , Å
			Fe	S	Σ		R' _g	R' _p	
20	Нет	800	Po _г 61,3	38,0	99,3	312	38,7	34,3	2,063
			Po _м 60,0	39,9	99,9				2,050
200	»	850		Не опр.		312	38,2	34,8	
350	»	2300	60,2	39,0	99,2	296	37,7	34,8	2,061
620	0,5	3000	61,7	38,0	99,7	285	39,0	35,3	2,062
700	1,2	500		Не опр.		285	38,5	35,3	
800	1,5	200		60,8	98,0	287	38,7	33,8	2,068
1000	2,5	Не опр.	Po _г 61,3	37,6	98,9	280	38,3	34,7	2,070
			Tr 62,1	37,0	99,1				2,085

Пр и м е ч а н и е. Po_г — пирротин гексагональный, Po_м — моноклинный.

при 120–165° и β-переход при 320°. Максимум магнитной восприимчивости Гаральдсен фиксирует при 200–220°, Перлов и др. (4) — при 237–250°, Шварц и Гаррис (15) — при 270°. Приобретение магнитных свойств пирротином одни авторы связывают с перераспределением и образованием неупорядоченных вакансий (15, 16), другие — с появлением магнетита и сульфомагнетита (13), третьи — с изменением соотношения Fe и S (10–12).

* Формула пирротина FeS_{1+x} или Fe_{1-x}S.

Исследовалась мономинеральная фракция пирротина из медноколчеданного Фелизчайского месторождения чистотой 99% и крупностью зерен 0,2–0,1 мм. Образец представлен двумя модификациями: гексагональной 85% и моноклинной 15%. Моноклинный пирротин образует тонкие каемки по краям зерен и вдоль трещин основного поля гексагонального пирротина. Состав гексагональной модификации соответствует кристаллохимической формуле $\text{FeS}_{1,09}$ ($X = 0,09$), моноклинного — $\text{FeS}_{1,15}$ ($X = 0,15$)*. Нагревание образца проводилось в открытой лабораторной печи с силитовым обогревом в токе вышней очистки при постоянной скорости газа 0,16 м/сек. Тигель с навеской 1–2 г помещался в печь, предварительно нагретую до заданной температуры 200, 350, 520, 700, 800, 1000°. Время выдержки 1–2 часа. Охлаждение проводилось в струе газа (тип закалки). После термообработки в охлажденном образце определялась величина остаточной намагниченности насыщения в постоянном магнитном поле с возрастающей амплитудой.

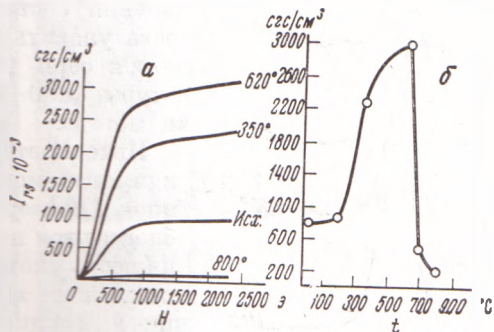


Рис. 1. Термомангнитные кривые пирротина. Зависимость остаточной намагниченности насыщения I_r от величины постоянного магнитного поля (а) и температуры (б)

Очень чувствительная характеристика — магнитная восприимчивость в данном случае не была использована из-за недостатка материала. Остаточная намагниченность насыщения пирротина при 350° возрастает в 3–4 раза по сравнению с образцом в исходном состоянии, при 620° она достигает максимального значения $3000 \cdot 10^{-3}$ ед. СГС/г; при 700 и 800° значение I_r резко уменьшается по сравнению с исходным образцом (табл. 1, рис. 1).

Магнитные свойства, приобретенные пирротинном при нагревании, сохраняются длительное время. Через несколько месяцев при повторном измерении остаточной намагниченности насыщения полученные ранее результаты подтвердились. Магнетит в продуктах нагревания пирротина отсутствовал (контроль минераграфический, 2000 \times , масляная иммерсия, и дифрактометрический).

Методом магнитной порошковой дифракции наблюдали морфологию распределения магнитных доменов. На приведенной серии микрофотографий (рис. 2б, д) показан характер распределения магнитной эмульсии. В исходном образце эмульсия осаждается в виде узких полосок только на магнитном моноклинном пирротине, основное поле гексагонального пирротина эмульсией не покрывается. В образце, нагретом при 350°, эмульсия осаждается уже по всей площади зерен в виде незакономерно распределенных сгустков. При 620° интенсивность осаждения эмульсии увеличивается, появляется какое-то подобие доменов. При 700° магнитные свойства пирротина резко падают — эмульсия осаждается только по краям зерен. При 800° осаждения эмульсии не наблюдается.

Рентгенометрические исследования показали отсутствие моноклинного пирротина при 350°, который при 318° переходит в гексагональную модификацию (6). На дифрактограмме исчезает характерное отражение моноклинного пирротина с $d = 2,05 \text{ \AA}$. В образце, выдержанном при 1000°, кроме линии $d = 2,070 \text{ \AA}$, появляется диагностический пик троилита $d = 2,085 \text{ \AA}$ (рис. 3).

* Состав определялся на микрозонде MS-46 «Камека» Т. И. Смелкиной.

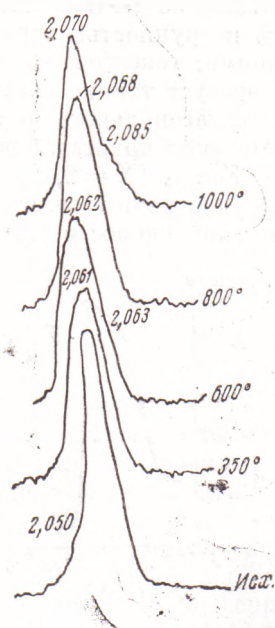


Рис. 3. Главные дифрактометрические максимумы (d_{102}) пирротина исходного образца и образцов, нагретых при различных температурах

приближается по составу к стехиометрии троилита, обеспечивающей устойчивое равновесное состояние минерала. С повышением температуры нагревания до 1000° пирротин переходит в троилит. При низких же температурах ($220-270^\circ$) магнитные свойства пирротина могут возникать исключительно за счет перераспределения вакансий, как этот вопрос и трактуют большинство исследователей.

Институт «Гипроникель»
Ленинград

Поступило
4 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов, Очерки по структурной минералогии. Минералогич. сборн., т. 22, в. 1, № 25 (1971). ² Я. Е. Гегузин, Макроскопические дефекты в металлах, М., 1962. ³ Т. Нагата, Магнетизм горных пород, 1965. ⁴ П. М. Перлов, И. И. Ванев, И. А. Будько, Обогащение руд, № 4 (1971). ⁵ A. F. Anderssen, Acta chem. scand., v. 14, 919 (1960). ⁶ R. G. Arnold, Econ. Geol., v. 37, 72 (1962). ⁷ F. Bertaut, Bull. Soc. Franc. Min. Crist., v. 79, 276 (1956). ⁸ A. Byström, Arkiv kemi mineral. och geol., B. 19, № 8 (1945). ⁹ R. H. Carpenter, G. A. Degborough, Am. Mineral., v. 49, 1350 (1964). ¹⁰ H. Haraldsen, Zs. anorg. Chem., B. 231 (1937). ¹¹ H. Haraldsen, Zs. anorg. Chem., B. 246, 169 (1941). ¹² H. Haraldsen, Zs. anorg. Chem., B. 246, 195 (1941). ¹³ R. S. Hilpert, K. H. Maier, A. Hoffman, Ber. deutsch. Chem. Ges., B. 71, 2682 (1938). ¹⁴ R. Pauthenet, C.R., v. 234, 2261 (1962). ¹⁵ E. I. Schwarz, D. C. Harris, J. Geomagn. and Geoelectr., v. 22, № 4 (1970). ¹⁶ E. J. Schwarz, Geol. Surv. Canada, 69-1B (1969). ¹⁷ J. T. Sparks, W. Mead et al., J. Appl. Phys., v. 31, № 5, 356 (1960).

* О стекании вакансий к краям зерен говорит Гегузин (2).

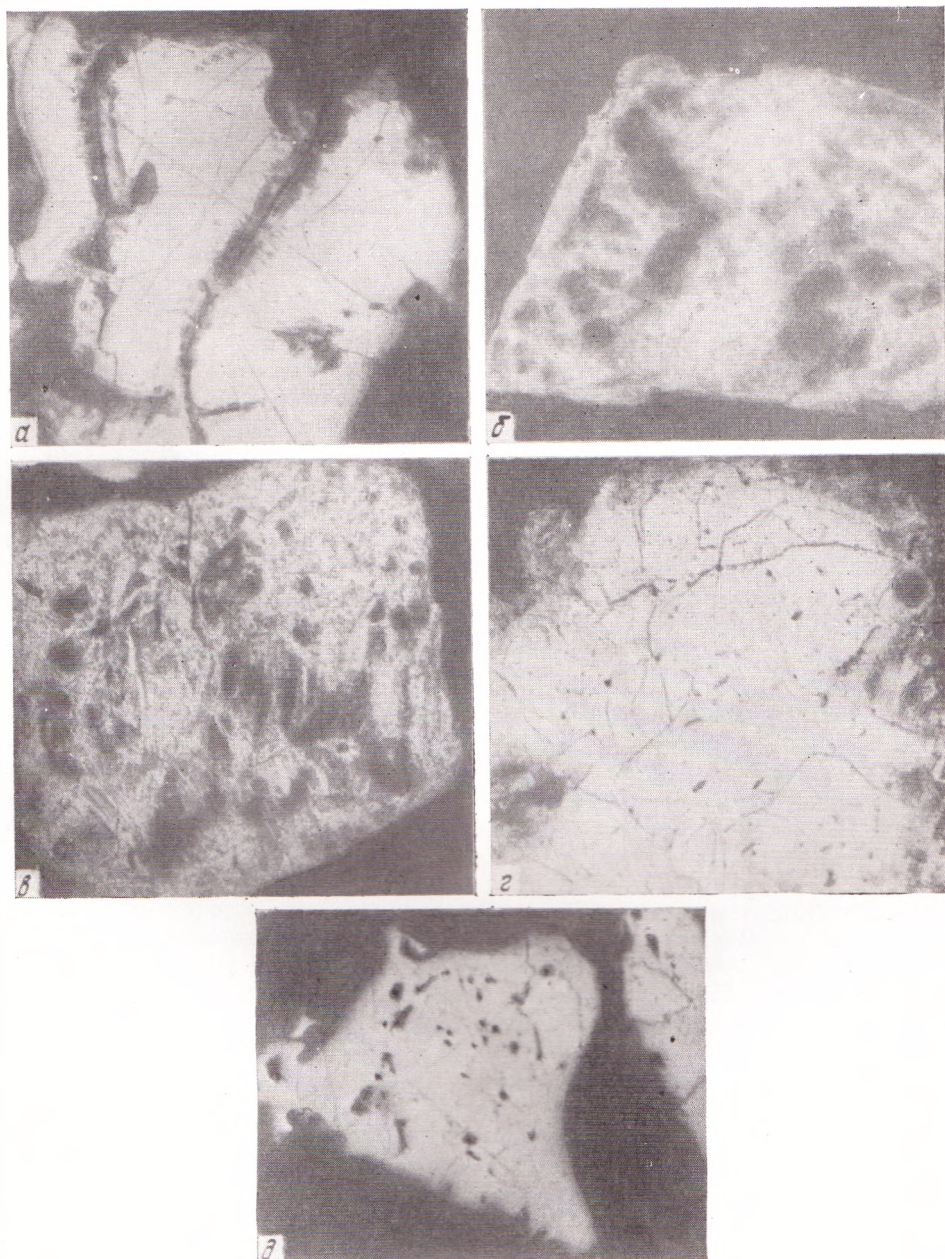


Рис. 2. Микрофотографии полированных шлифов из брикетов на канифоли, иллюстрирующие характер осаждения магнитной эмульсии на зернах исходного пирротина и на образцах, нагретых при различных температурах. 250X. *a* — исходный природный пирротин (85% Fe_0 и 15% Fe_m); моноклинная модификация, располагающаяся по краям зерен и вдоль трещин, покрыта магнитной эмульсией (темные полоски). *б* — 350°; эмульсия осаждается по всей площади зерен в виде незакономерно распределенных сгустков (темные пятна). *в* — 620°; интенсивность осаждения эмульсии увеличивается, магнитная восприимчивость образца возрастает. *г* — 700°; магнитные свойства пирротина резко падают, эмульсия сохраняется только по краям зерен. *д* — 800°; эмульсия не осаждается, пирротин не магнетен (редкие черные пятна — поры, образовавшиеся при потере серы)