

Минералогия

УДК 549.322.21:548.73

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ В ВОДОСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

В.В. Онуфриенко

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
E-mail: VOnufriynok@yandex.ru

Проводились исследования особенностей гидратации парами атмосферной воды сульфидов железа с различным соотношением серы и железа, полученных методом сухого синтеза. Образцы после синтеза, по данным рентгеноструктурного анализа, не содержали соединений с кислородом, водородом и гидроксильной группой. Процесс гидратации сульфидных фаз осуществлялся путем адсорбции воды из атмосферы воздуха при температуре 293 К без вмешательства исследователей в течение 29 лет после синтеза. Рентгеноструктурный анализ фазового состава выдержанных образцов показал наличие соединений, в структуре которых содержится гидроксильная группа OH: парабутлерит – $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$, гетит – $\text{FeO}(\text{HO})$, сомольнокит – $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, розенит – $\text{Fe}(\text{SO}_4)4(\text{H}_2\text{O})$, ромбоклазит – $\text{FeH}(\text{SO}_4)_44(\text{H}_2\text{O})$. Эти образцы содержали первоначально сульфиды железа в метастабильном состоянии. Установлено, что узкие интервалы ряда стабильных пирротинов FeS , $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,905}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$ и $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$ не содержат фаз с гидроксильной группой. Полученные результаты исследований показывают, что гидратации подвергаются метастабильные сульфиды железа, и при адсорбции воды образуются соединения, в структуре которых содержится вода в связанном состоянии.

Ключевые слова:

Гидроксильная группа, метастабильные сульфиды железа, рентгеноструктурный анализ, фазовый состав.

Key words:

Hydroxyl group, metastable iron sulfides, X-ray analysis, phase composition.

Экспериментально не исследованы в достаточной степени процессы естественной адсорбции атмосферной воды метастабильными пирротинами и перехода их в новое фазовое состояние. Очевидно, что это очень длительный во времени процесс. Теоретические предположения на практике могут оказаться абсолютно неверными. Поэтому представляют интерес длительные во времени эксперименты, в которых наблюдалась адсорбция воды пирротинами в изотермических условиях атмосферы Земли. Свойства нестехиометрических ферримагнетиков отличаются рядом особенностей, обусловленных катионными вакансиями в структуре [1]. Катионные вакансии представляют собой активные центры, определяющие ряд неизученных пока специфических физико-химических свойств.

В настоящее время возрос интерес к соединениям, содержащим гидроксильную группу (OH) в структуре [2, 3]. Примерами таких образцов могут служить гетит $\{\text{FeO}(\text{HO})\}$, гидрониум $\{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_32\text{H}_2\text{O}\}$, сомольнокит $\{\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}$, парабутлерит $\{\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}\}$ и т. д. Образование этих минералов в природной среде происходит

в условиях низкотемпературного гидротермального метасоматоза и в зоне гипергенеза, особенно активно в участках сульфидных рудных тел.

Природные сульфиды железа семейства пирротина являются широко распространенными минералами, образующимися при гидротермальных процессах и подвергающимися активному преобразованию в экзогенных условиях. Характерной особенностью пирротина является его химическая и структурная неоднородность, в его кристаллической решетке содержатся катионные вакансии [4–7]. Влияние температуры, давления, концентрации вакансий на свойства нестехиометрических сульфидов железа широко исследуется [7–9], однако практически нет работ по изучению кристаллохимических фазовых переходов, обусловленных точечными дефектами в слабоактивной среде.

Цель настоящей работы – на примере синтетических метастабильных пирротинов различного химического и фазового состава исследовать особенности естественной адсорбции воды метастабильными сульфидами железа и переход их в новое фазовое состояние. Показать особенности

трансформации пирротинов в водосодержащей атмосфере в минералы, в кристаллическую структуру которых входит вода в связанном состоянии. Определить равновесные фазовые соотношения в минеральной смеси, сформировавшиеся из сульфидов железа при их длительной изотермической выдержке в атмосфере лаборатории.

Методом сухого синтеза в кварцевых ампулах в вакууме (~1 Па) при температуре 1270 К получены образцы с различным отношением серы к железу S/Fe. Полученные после синтеза образцы анализировались на дифрактометре ДРОН-3 с использованием рентгеновского излучения $\text{Co(K}\alpha\text{)}$. Магнитные исследования проводились на вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в магнитном поле напряженностью 80 А/м.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после синтеза показал отсутствие в них соединений, содержащих кислород, водород и гидроксильную группу OH. Затем образцы выдерживались при температуре 293 К в течение 29 лет и снова исследовались методами РФА на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu с использованием рентгеновского излучения $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$. Фазовый состав образцов определялся по методу, предложенному П.С. Дубининым [10]. Химический состав пирротинов определялся рентгеноспектральным методом на установке «Самебах-Миско» в лаборатории микронзондового анализа СО РАН. Ошибка в определении S/Fe не превышала 10^{-3} .

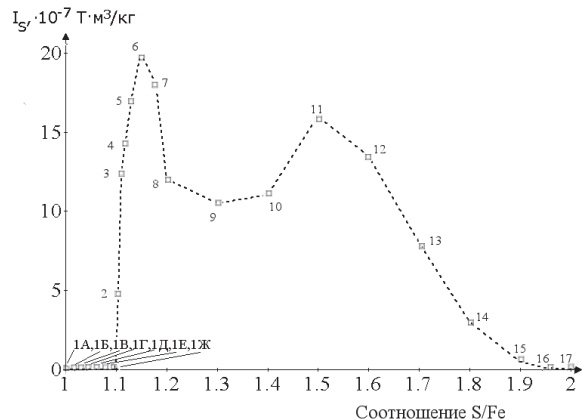


Рис. 1. Зависимость намагниченности (I_s) синтезированных сульфидов железа от отношения S/Fe (x) в образцах. (1А, 1Б, ..., 1Ж — антиферромагнитные пирротины)

На рис. 1 представлена зависимость намагниченности синтезированных образцов в поле напряженностью 80 А/м от отношения S/Fe, а фазовый состав этих образцов приведен в табл. 1. пилообразное изменение намагниченности свидетельствует о неоднородности фазового состава образцов. Детальные результаты исследований исходных образцов, а также их фазовый состав описаны в работе [9]. РФА выдержанных образцов показал, что все образцы, состоящие первоначально из сульфидов железа в метастабильном состоянии, содержали в кристаллической структуре гидроксильную группу OH. Распре-

деление образовавшихся в процессе 29-и летней выдержки гидроксилсодержащих фаз в образцах характеризуется неоднородностью (табл. 2, 3, рис. 2).

Таблица 1. Фазовые соотношения в образцах после синтеза на основе РФА

Номер образца	Отношение анион/катион	Фазовый состав образцов, %				
	S/Fe	$\text{Fe}_{0,875}\text{S}^\#$	FeS, троилит	$\text{Fe}_n\text{S}^\#$	$\text{Fe}_n\text{S}^\#$	FeS_2 , пирит
1А	1,00	—	100	—	—	—
1Б	1,02	—	25	—	75	—
1В–1Ж	1,04...1,09	—	—	—	100 [†]	—
2–5	1,10...1,13	—	—	—	100 [‡]	—
6	1,14	100 [‡]	—	—	—	—
7	1,16	90 [‡]	—	8 [‡]	—	2
8	1,19	56 [‡]	—	16 [‡]	—	29
9	1,30	30 [‡]	—	32 [‡]	—	38
10	1,40	18 [‡]	—	35 [‡]	—	47
11	1,50	—	—	44 [‡]	—	56
12	1,60	—	—	35 [‡]	—	65
13	1,70	—	—	26 [‡]	—	74
14	1,80	—	—	17 [‡]	—	83
15	1,90	—	—	5 [‡]	—	95
16	1,95	—	—	2 [‡]	—	98
17	2,00	—	—	—	—	100

— сульфиды железа с моноклинной структурой; ‡ — ферри-магнитные образцы; * — сульфиды железа с гексагональной структурой; † — антиферромагнитные образцы.

Установлен ряд закономерностей в фазовом составе выдержанных образцов:

1. Максимальное процентное содержание OH достигло 10,79 % в образце S/Fe=1,48 (рис. 3). С уменьшением S/Fe содержание гидроксильной группы в образцах также уменьшалось до значения 1,7 (S/Fe=1,138), а затем возрастало до значения 3,74 % (S/Fe=1,039). При этом справа от минимума наблюдалась фаза ромбоклазита (S/Fe=1,157, табл. 3), а слева отмечена фаза парабутлерита (S/Fe=1,104, табл. 3).
2. Содержание сомольнокита максимально для образца с S/Fe=1,48 и составляет 56,13 % (рис. 2). Содержание этой фазы уменьшается как с увеличением S/Fe, так и с его уменьшением. Например, в табл. 3 представлены образцы различного фазового состава. Содержание сомольнокита в образце с соотношением 1,497 (S/Fe) равно 41,55 %, для соотношения 1,684 (S/Fe) содержание сомольнокита в образце составило 12,92 %, а для S/Fe=1,039—12,52 %. Более подробно образование сомольнокита из метастабильного пирротина анализируется в статье [11], а в данной работе отмечаются лишь наиболее общие закономерности. Следует также отметить, что вблизи максимума содержания OH в образцах наблюдается фаза гидронима $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})5\text{H}_2\text{O}_2$. Например, для S/Fe=1,563 содержание гидронима в образце составило 6,83 %, а для S/Fe=1,571—4,92 % (табл. 3).

- Вблизи фаз стехиометрического состава (FeS) содержание гетита максимально. Для образца $\text{S/Fe}=1,039$ содержание гетита составляет 11,13 % (табл. 3). При увеличении отношения S/Fe в исследуемых образцах содержание гетита экспоненциально уменьшается. Например, для образца с $\text{S/Fe}=1,157$ концентрация гетита составляет уже 3,29 % (табл. 3). В работе [2] представлена квантовая модель формирования гетита из метастабильного пирротина, и вычислены энергии образования и взаимодействия элементарных ячеек гетита и троилита.
- Вблизи минимума концентрации ОН в образцах с относительно высоким содержанием серы ($\text{S/Fe}=1,63$) наблюдается фаза розенита. Процентное содержание розенита в данном случае составляет 3,24 % (табл. 3).

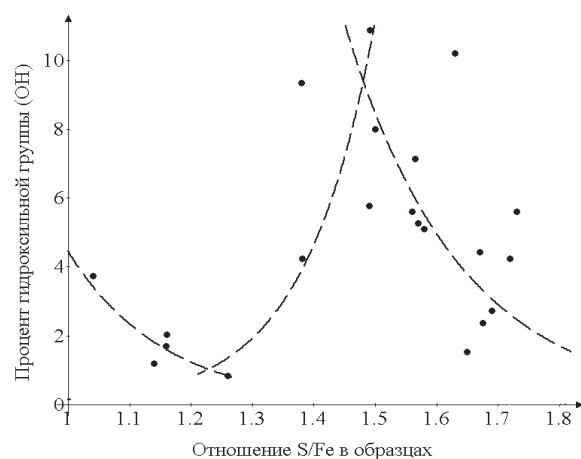


Рис. 2. Зависимость процентного содержания ОН в образцах от атомного отношения S/Fe

Зафиксированы узкие интервалы составов в серии образцов, не содержащих фаз с гидроксильной группой (табл. 1). Эти области расположены при $\text{S/Fe} < 1,143$ (рис. 2). К ним прежде всего относится пирротин состава $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ ($\text{Fe}_{0,875}\text{S}$). Образец данного химического состава выдержан 29 лет после синтеза в лабораторных условиях при температуре 293 К и не претерпел изменений ($\text{S/Fe}=1,147$ в табл. 2). При незначительном уменьшении S/Fe образцы содержат две фазы: пирротин состава $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$, и пирротин состава $\text{Fe}_{0,905}\text{S}$ ($\text{S/Fe}=1,135$, табл. 2). Можно предположить, что пирротин состава $\text{Fe}_{0,905}\text{S}$ также является стабильным. Вероятно, эту фазу можно синтезировать гомогенной по составу, варьируя при синтезе содержанием серы и железа.

Отметим, что пирротин состава $\text{Fe}_{0,905}\text{S}$ присутствует в довольно узком интервале $\Delta\text{S/Fe}$, т. к. уже при соотношении $\text{S/Fe}=1,131$ он отсутствует, при этом в равновесии с $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ отмечается другая стабильная фаза — троилит (табл. 2). С уменьшением S/Fe содержание троилита увеличивается, а содержание пирротина состава $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ уменьшается ($\text{S/Fe}=1,124$, табл. 2). Для $\text{S/Fe}=1,052$ наблюдается практически гомогенный образец, содержащий

97,25 % пирротина состава $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$. Этот образец содержит также 2,75 % сомольнокита ($\text{S/Fe}=1,108$, табл. 2). Замыкают эту серию три образца с высоким содержанием троилита. В двух из них есть примесь пирротина состава $\text{Fe}_{0,905}\text{S}$ ($\text{S/Fe}=1,022$) и $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$ ($\text{S/Fe}=1,001$). Фаза $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$, по-видимому, также находится в стабильном состоянии, и ее можно получить в чистом виде, варьируя условиями синтеза.

Таблица 2. Фазовый состав образцов, не содержащих в структуре ОН

Об-разец	Элемент-ный состав образца		Фазовый состав образца, %						Сумма фаз, %
	S, %	Fe, %	$\text{Fe}_{0,875}\text{S}$	FeS	$\text{Fe}_{0,950}\text{S}$	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Fe}_{0,905}\text{S}$	$\text{Fe}_{0,975}\text{S}$	
1,147	39,6	60,3	100,0	0,0	—	—	—	—	100,0
1,135	41,7	58,2	79,71	0,00	—	—	20,29	—	100,0
1,131	39,9	59,9	96,34	3,28	—	—	—	—	99,62
1,124	39,1	60,8	86,60	13,40	—	—	—	—	100,0
1,052	36,2	60,7	—	0,00	97,25	2,75	—	—	100,0
1,022	36,9	63,0	11,85	75,25	11,82	—	—	—	98,82
1,010	36,5	63,2	7,62	92,38	—	—	—	—	100,0
1,001	28,6	71,3	1,44	95,86	—	—	—	2,70	100,0

Первой особенностью всей серии образцов является то, что в ней отсутствует пирит. Второй особенностью является то, что, хотя составы FeS и $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ способны формировать различные количественные фазовые соотношения, тем не менее, в интервале $1,00 < \text{S/Fe} < 1,14$ возможны другие гомогенные составы.

Стабильные фазы не захватывали в кристаллическую структуру группу ОН, таким образом, не осуществлялась их гидратация и образование новых фаз. После адсорбции воды метастабильные сульфиды железа образуют соединения, в структуре которых содержится гидроксильная группа. Однако в образцах не было соединений, содержащих в структуре кислород без водорода, например, FeO , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, Fe_2O_3 или Fe_3O_4 .

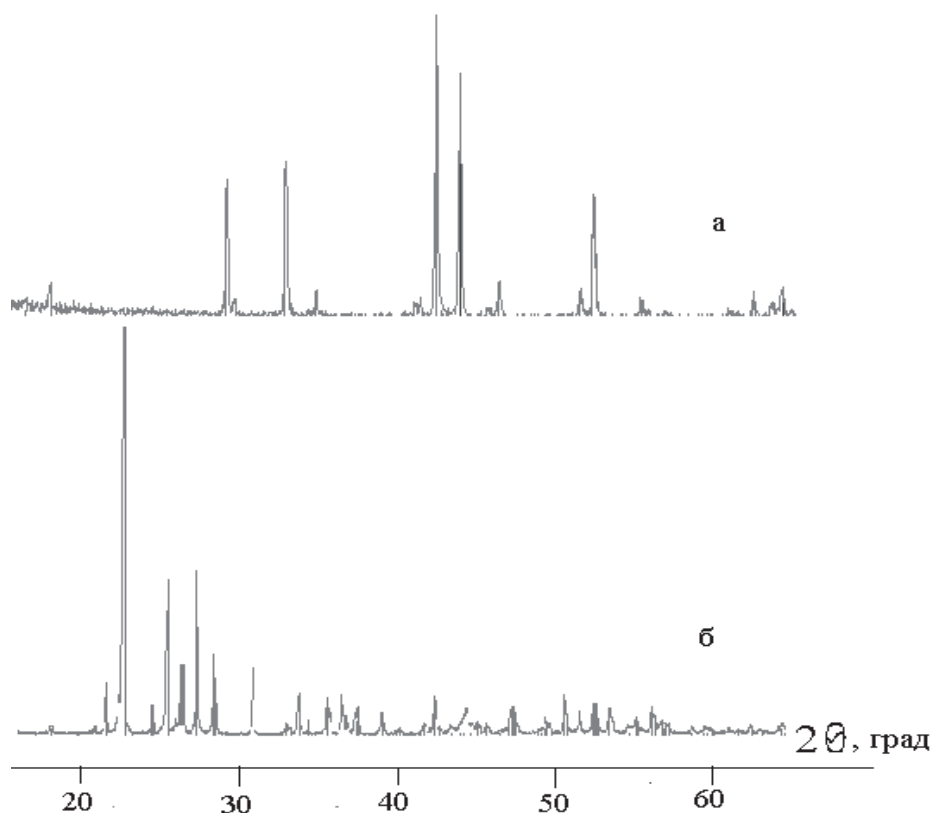
Примечательно, что в образцах, содержащих химически чистое железо и серу, выдержанных в течение 29 лет в атмосфере лаборатории, окислительных процессов железа за время эксперимента не обнаружено.

Фазовый состав образца, %: а) 98,9 чистой серы и 1,1 чистого железа; б) 75 FeS (троилит), 21,5 чистого железа — αFe , 2,16 пирротина состава $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$, 1,32 пирротина состава $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов, содержащие свободное железо и серу. Химически чистая мелкодисперсная сера с железом находилась в лабораторных условиях 29 лет и не проявила реакций с кислородом. Сера не вступила в реакцию и с железом, хотя шихта в процессе измельчения тщательно перемешана. Не прореагировавшее в реакции чистое железо даже через 29 лет остается неизменным при хранении в тех же условиях (рис. 3). Отметим, что условия выдержки были идентичны для всех образцов.

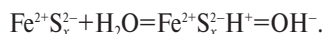
Таблица 3. Фазовый состав образцов, содержащих в структуре группу OH

S/Fe	Фазовый состав образца, %							Сумма фаз, %
	FeS ₂	FeOOH	FeS	Fe ₇ S ₈	FeSO ₄ H ₂ O	Примесные фазы		
1,490	46,1	2,05	–	21,91	29,32	–	–	99,38
1,497	44,10	0,85	–	13,50	41,55	–	–	100,00
1,684	68,02	1,27	–	17,78	12,92	–	–	99,99
1,039	7,15	11,13	–	69,20	12,52	–	–	100,00
1,567	53,18	1,88	–	7,67	37,27	–	–	100,00
1,563	58,22	3,14	–	16,12	15,69	Fe (SO ₄) ₂ (OH)5H ₂ O ₂	6,83	100,00
1,571	58,49	2,93	–	16,30	17,36	Fe (SO ₄) ₂ (OH)5H ₂ O ₂	4,92	100,00
1,134	11,87	8,34	–	70,19	–	Fe ₉ S ₁₁	9,57	99,97
1,740	67,02	0,4	–	3,73	28,84	–	–	99,99
1,630	54,22	–	–	0,84	41,70	Fe (SO ₄)4(H ₂ O)	3,24	100,00
1,157	5,91	3,29	–	86,90	–	FeH (SO ₄) ₂ 4(H ₂ O)	3,90	100,00
1,003	–	–	96,8	–	–	Fe (SO ₄)(OH)2H ₂ O	1,59	99,99
						Fe _{0,975} S	1,60	
1,104	–	–	27,5	70,8	–	Fe (SO ₄)(OH)2H ₂ O	1,68	99,98

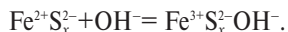
**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы составов, выдержанных в течении 29 лет в лаборатории при температуре ~ 20 °С

Новые минеральные фазы образуются в результате захвата метастабильными сульфидами железа молекул воды после сухого синтеза. Тот факт, что при синтезе отсутствовал кислород, подтверждается наличием свободного железа и отсутствием его оксидов в синтезированных образцах. Постепенная адсорбция водяных паров из атмосферы активными центрами, в роли которых и выступают катионные вакансии, приводит к образованию следующих соединений – Fe(SO₄)(H₂O), Fe(SO₄)(OH)2H₂O, FeH(SO₄)₂·4(H₂O), Fe(SO₄)₄(H₂O). Рассмотрим возможные превращения, происходящие в структуре

пирротина при внедрении в нее гидроксильной группы. На первом этапе атмосферная вода адсорбируется поверхностью пирротина. Так как молекула воды полярна, то один из атомов водорода стремится занять место катионной вакансии. При этом электроны близлежащих атомов серы смещаются в сторону положительно заряженного водорода. Данный атом вступает в связь с ионами серы, в то же время его связь с группой OH[–] ослабляется и легко может быть разорвана за счет теплового движения. Этот процесс можно представить реакцией:

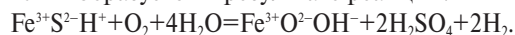


На следующем этапе, группа OH^- присоединяется к атому железа:

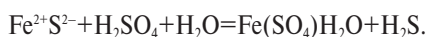


В результате этих реакций получают промежуточные соединения, которые в дальнейшем образуют ряд минералов. Предполагается, что схемы образования этих минералов выглядят следующим образом.

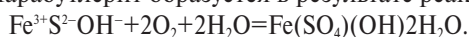
Гётит образуется в результате реакции:



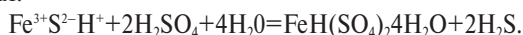
К образованию самольнокита приводит реакция:



Парабутилерит образуется в результате реакции:



К образованию ромбоклазита приводит реакция:



Образование розенита $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_4\text{H}_2\text{O}]$ подобно образованию самольнокита.

Реакции являются предположительными. Детальный анализ констант равновесия, расчет изобарно-изотермических потенциалов автором не проводился, так как в данном случае предложена модель, в которой возможны процессы обмена энергией молекул воды с кристаллом. Таким образом, даже такие реакции, как расщепление воды на водород и гидроксильную группу могут стать энергетически выгодными.

Возникает вопрос — почему трансформируются только метастабильные сульфиды железа? Стабильными являются структуры, в которых вакансии упорядочены. В метастабильных же структурах вакансии расположены хаотично, а следовательно, есть области с различной их концентрацией. Образуются локальные зоны, где вакансии расположены близко друг от друга (или рядом), создаются условия возникновения двухвалентных «гантелей» из атомов серы ($\text{S}-\text{S}$), подобно таким, какие типичны для структуры пирита.

Отметим, что пирит обладает наиболее стабильным кристаллохимическим строением (из всех соединений железа с серой) в нормальных условиях. Образование «гантелей» не приводит к фазовому переходу пирротин—пирит, потому что их концентрация мала, однако они придают структуре неустойчивость. Очевидно, что катионная вакансия имеет отрицательный заряд. Учитывая то, что молекула воды полярна, она притягивается к отрицательно заряженной катионной вакансии положительно заряженным протоном. Отрицательно заряженная гидроксильная группа OH^- может заместить серу только в том случае, если сера структурирована в «гантель» — такая сера нестабильна в структуре пирротина. Именно поэтому пирротин только в метастабильном состоянии может трансформироваться в минерал, содержащий в кристаллической структуре связанную воду. Отметим, что кон-

центрация областей с повышенным содержанием вакансий зависит от соотношения серы и железа в образцах (рис. 1, табл. 1).

Рост намагнитченности (рис. 1, табл. 1) в интервале $1,14 < \text{S}/\text{Fe} < 1,51$ объясняется тем, что в этом случае образуются структуры, в которых сера связана в «гантели» (Fe_nS , табл. 1). В стабильных пирротинах такая связь для серы невозможна. При $\text{S}/\text{Fe} = 1,51$ концентрация «гантелей» максимальна (рис. 1, табл. 1). Максимальная концентрация гидроксильной группы OH^- в выдержанных образцах также практически совпадает с таким соотношением серы и железа (рис. 1, табл. 1). При дальнейшем увеличении серы в образцах содержание фазы с максимальной концентрацией «гантелей» уменьшается, увеличивается концентрация парамагнитного пирита в образцах, а следовательно, происходит спад намагнитченности.

Анализируя процентное содержание серы и железа в образце и их рентгеновские спектры, можно предположить, что фазой Fe_nS является феррисульфид Fe_2S_3 с моноклинной симметрией, содержащий 94 % трехвалентного железа. Специфические свойства соединения Fe_2S_3 уже отмечались в литературе [4, 5, 8]. Такие сульфиды обладают свойствами ферримангнетика, а из-за наличия в структуре трехвалентного железа удельная намагнитченность их существенно превышает удельную намагнитченность $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$.

В заключение отметим, что авторы различают стабильные, метастабильные и нестабильные сульфиды железа. Стабильные составы находятся в состоянии с минимумом свободной энергии, нестабильные стремятся занять это состояние, а метастабильные соединения занимают примесный энергетический уровень, время жизни на котором определяется временем релаксации, т. е. через определенное время они могут перейти в нестабильное состояние, а затем — в стабильное. Более подробный анализ возможных метастабильных состояний в минералах представлен в работе [11].

Тот факт, что пирротин в контакте с атмосферой Земли может переходить в парабутилерит — $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$, гётит — $\text{FeO}(\text{OH})$, самольнокит — $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, гидрониум — $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$, розенит — $\text{Fe}(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})$, ромбоклазит — $\text{FeH}(\text{SO}_4)_24(\text{H}_2\text{O})$, известен давно. Также ни у кого не вызывает сомнения, что чистое мелкодисперсное железо в контакте с атмосферой Земли непременно окисляется и переходит в конечном счете в магнетит и гётит. Уникальность данного эксперимента заключается в том, что все образцы находились в идентичных условиях в течение 29 лет, в том числе и химически чистое мелкодисперсное железо в смеси с чистой серой. В условиях этого длительного эксперимента никаких окислительных процессов с железом не произошло. Никаких соединений железа с серой и кислородом не отмечено. Дифрактограммы РФА это подтверждают. Заметим, что метастабильный пирротин переходит в другие

минералы в таких условиях, в которых мелкодисперсное железо даже не окисляется в течение 29 лет – вот уникальность эксперимента по взаимодействию минералов с водосодержащей атмосферой. Молекулы воды оказываются, при определенных условиях, химически более активны, чем кислород. То, что в таких условиях без всякого внешнего воздействия из метастабильного пирротина образовался парабутлерит – $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$, гетит – $\text{FeO}(\text{OH})$, сомольнокит – $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, гидронит – $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$, розенит – $\text{Fe}(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})$, ромбклазит – $\text{FeH}(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})$, является уникальным фактом, а не общеизвестным явлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онуфриенко В.В. Температурные изменения намагниченности пирротина в метастабильном фазовом состоянии // Известия вузов. Физика. – 1989. – Т. 32. – № 4. – С. 56–61.
2. Onufrienok V.V., Sazonov A.M. Pilot Study of Isothermal Crystallization of Goethite from Metastable Synthetic Pyrrhotite // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2011. – V. 4. – № 2. – P. 123–131.
3. Ткач О.Д., Онуфриенко В.В. Влияние времени термообработки гидроокиси алюминия на поверхность получившихся активных окислов // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52. – № 1. – С. 30–32.
4. Ward J.C. Interaction between cation vacancies in pyrrhotite // Solid State Communication. – 1971. – V. 9. – P. 357–361.
5. Rickard D., Luther G. Chemistry of Iron Sulfides // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – P. 514–565.
6. Novikov G.V., Egorov V.K., Sipavina L.B. Mossbauer and X-Ray Studies of Relaxation Kinetics in Troilite-Pyrrhotite Assemblages // Physics and Chemistry of Minerals. – 1978. – V. 3. – P. 82–88.

Выводы

Предложен механизм фазового превращения в результате адсорбции воды метастабильными сульфидами железа в другие минералы, содержащие в структуре связанную воду. Определены стабильные фазовые составы пирротина (FeS , $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$). Выявлена зависимость процентного содержания ОН в образцах от соотношения серы и железа в системе. Предложено объяснение формирования минералов, содержащих гидроксильные группы, посредством длительного выдерживания в атмосферных условиях.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Сибирского Федерального университета.

7. Онуфриенко В.В., Звезгинцев А.Г. Полиморфное превращение у сульфидов железа состава $\text{Fe}_{0,88}\text{S}$ // Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17. – № 8. – С. 1483–1484.
8. Онуфриенко В.В. Метастабильные сульфиды железа // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 6. – С. 744–747.
9. Онуфриенко В.В., Звезгинцев А.Г. Магнитные свойства и кристаллическая структура сульфидов железа в интервале составов FeS – $\text{FeS}_{1,18}$ // Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18. – № 3. – С. 366–371.
10. Dubinin P.S., Yakimov I.S., Piksina O.E., Yakimov Y.I., Zaloga A.N. RETRIEVE – a system for XRPD phase and structure analysis // Z. Kristallogr. Suppl. – 2009. – V. 30. – P. 209–211.
11. Nikiforov A. G., Onufrienok V.V., Sazonov A.M., Terehova A.V. Weathering of Pyrrhotite to Szomolnokite // Proceedings of the Xth International Congress for Applied Mineralogy (ICAM). – Springer, 2012. – P. 463–469.

Поступила 28.07.2012 г.