

УДК 549.322.21

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В СТРУКТУРЕ ХАЛЬКОПИРИТА: ВАКАНСИИ, ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА**Онуфриенок В.В.***Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru*

Методами микрозондового анализа (EPMA) исследовался халькопирит месторождения «Панимба» (Красноярский край). Произведен расчет плотности примесных атомов и плотности вакантных позиций в структуре халькопирита с различным соотношением S/Fe+Cu в образцах. Плотность вакантных позиций рассчитывалась отдельно по катионным и анионным вакансиям. На основе расчетов доказано, что халькопирит стехиометрического состава не может содержать вакантных позиций в структуре. Исследовано распределение примесных атомов Co, Ni, Zn и Au при различной плотности вакантных позиций в образцах. Показано, что структура халькопирита без вакантных позиций может содержать атомы примеси. Установлено, что плотность атомов золота практически не зависит от соотношения S/Fe+Cu в образцах. Такая ситуация возможна только в том случае, если примесные атомы занимают октаэдрические пустоты в плотноупакованных слоях атомов серы.

Ключевые слова: вакансии, атомы примеси, золото, кристаллическая структура, пирит**POINT DEFECTS IN THE CHALCOPYRITE STRUCTURE: DENSITY VACANCIES, IMPURITY AND THE GOLD DISTRIBUTION****Onufrienok V.V.***Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru*

By the micro-probe analysis (EPMA) was studied chalcopyrite 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+Cu) in the samples were conducted. The density of the vacant positions separately for the cation and anion vacancies is calculated. On the basis of calculations demonstrated that chalcopyrite stoichiometry composition can not have vacant positions in the structure. The distribution of the density impurity atoms (Co, Ni, Cu and Au) at different densities of vacant positions in the samples is calculated. It is shown that the structure of chalcopyrite without vacant positions can contain an impurity. Found that the density of the gold atoms is virtually independent of the ratio S/(Fe + Cu) in the samples. This can occur only in the case impurity atoms occupy the octahedral voids in the densely packed layers of sulfur atoms.

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

Природный минерал халькопирит, обычно представляемый формулой CuFeS_2 , часто встречается в золотосодержащей руде. В золоторудных месторождениях золото может быть связано с халькопиритом 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 халькопирите, несомненно, отражается в типоморфизме минералов. [5,8-10].

Ассоциирующие с золотом минералы имеют много общего в кристаллографическом строении, что обуславливает, при определенных условиях, их взаимную трансформацию [11]. Проблема в том, что до настоящего времени неясно, почему те

или иные минералы сопутствуют золоту, какова их роль в формировании рудных тел. Для ответа на эти вопросы требуются тщательные исследования кристаллической структуры сопутствующих золоту минералов, детальный анализ различного рода точечных дефектов в их структуре, определение позиций примесных атомов и золота.

Кристаллическая структура халькопирита тетрагональная и тесно связана со структурами типа сфалерита (ZnS). Следует отметить, что исследования халькопирита, несмотря на их несомненную значимость, имеют более широкое значение и не ограничиваются только этим минералом. Изоструктурную группу халькопирита образуют сульфиды и селениды, представляемые формулой ADX_2 , где A, D – различные металлы, а X представляют атомы S или Se (например, рокезит CuInS_2 или галлит CuGaS_2) [6, 7].

Структура природного халькопирита, как правило, не идеальна, а содержит точечные дефекты, искажающие структуру основной кристаллической матрицы [8-11].

Их влияние на свойства минералов исследовано фрагментарно, а между тем влияние точечных дефектов на физико-химические свойства минералов может быть достаточно существенным. Например, в литературе описано влияние точечных дефектов на магнитное упорядочение в структурах типа NiAs [1,2]. Интерес представляет количественное сопоставление концентраций примесных атомов (в том числе золота) с процентным содержанием вакантных позиций в структуре халькопирита.

В работе [3] показано, что в структуре пирротина примесные атомы занимают преимущественно вакантные позиции, поэтому плотность вакансий и плотность примесных атомов взаимосвязаны. Примесные атомы могут изоморфно замещать атомы базисной матрицы или находиться в междоузлиях. Причем, как показано в работе [4], позиции в междоузлиях могут не быть равноценными – выделяется особый тип таких позиций, который классифицируется как «псевдовакансии», поскольку имеет много общих свойств с вакантными позициями в кристаллической структуре. Таким образом, одной из актуальных проблем являются исследования в кристаллической структуре халькопирита системы «примесь – вакансия».

Цель исследования: а) на основе результатов микрозондового анализа исследовать концентрацию точечные дефекты различной природы в структуре халькопирита месторождения «Панимба»; б) вывести расчетные формулы и рассчитать плотности примесных атомов и плотности вакантных позиций в структуре халькопирита; 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 халькопирит из участка Михайловский месторождения «Панимба» в Енисейском крае (Красноярский край, Россия). Химический состав изучаемых халькопиритов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Camebax-Misgo» в лаборатории микрозондового анализа СО РАН (Новосибирск).

Результаты исследования и их обсуждение

В таблице представлены результаты микрозондового анализа природного халькопирита рудника «Михайловский» золо-

торудного месторождения «Панимба», а на рис. 1 – рис. 5 графически представлены результаты расчетов плотности примесных атомов в халькопирите. 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, халькопирит практически всегда является нестехиометрическим (таблица). Отклонения состава природного халькопирита от стехиометрического лучше представлять химической формулой $(\text{Fe})_a(\text{Z})_b(\text{Cu})_x(\text{S}_2)_\beta$, поскольку в образцах варьируется соотношение $S/(\text{Fe}+\text{Cu})$ даже в пределах одного участка (рудника «Михайловский»). Таким образом, ионы серы удобнее представлять в виде одной формульной единицей, поэтому в таком представлении плотность анионных вакантных позиций относится к плотности вакантных позиций двух атомов серы. Это формальное представление значительно упрощает расчет и в принципе не влияет на результаты исследований вакантных позиций в структуре. С учетом наличия примесных атомов в структуре предложенную формулу халькопирита следует уточнить: $(\text{Fe})_a(\text{Z})_b(\text{Cu})_x(\text{S}_2)_\beta$, где Z может символизировать примесный атом, например, Co, Ni, Au или Zn. В таблице представлены значения $Q_{\text{Cu}}, Q_{\text{Co}}, Q_{\text{Au}}, Q_{\text{Zn}}$, вычисленные на основе определения методом микрозондового анализа (EPMA) весового процентного содержания примесных атомов в халькопирите. Отношение $S/(\text{Fe}+\text{Cu})$ в данном случае равно отношению $2\beta/(\alpha+x)$, поскольку каждая вакантная анионная позиция соответствует двум атомам серы, следовательно, плотность вакантных позиций (n) будет определяться уравнением: $n = \beta - (\alpha+x)/2$. Полученные расчетные значения сравнивались с результатами микрозондового анализа (отношение $S/(\text{Fe}+\text{Cu})$) и плотно-

стью точечных дефектов, определенное по известной методике, как $n=1-(Fe+Cu)/S$. Практически полное совпадение после проведенных сопоставлений доказывает достоверность полученных результатов вычислений. Заметим, что отрицательное значение соответствует плотности анионных вакансий, а положительное значение – плотности катионных вакансий. Таким образом, катионные и анионные вакансии являются линейно зависимыми, поскольку в структуре

не может одновременно быть дефицит анионов и катионов. В противном случае такая структура находилась бы в метастабильном состоянии и через определенное время (время релаксации), в результате процессов рекомбинации катионных и анионных вакансий, реализовалась бы такая структура, в которой остались бы только катионные или вакансии, в зависимости от того, плотность каких вакансий преобладало в структуре до процессов рекомбинации.

Результаты микрозондового анализа (EPMA) и результаты расчетов плотности примесных атомов (ρ) и вакантных позиций (n) в структуре халькопирита различного состава

S/ (Fe+Cu) $2\beta/(\alpha+\chi)$	n $\cdot 10^{-2}$ $\beta-(\alpha+\chi)/2$	Сумма примеси $\Sigma \cdot 10^{-2}$	Ni		Co		Zn		Au	
			$\rho \cdot 10^{-3}$	мас. %	$\rho \cdot 10^{-2}$	мас. %	$\rho \cdot 10^{-3}$	мас. %	$\rho \cdot 10^{-3}$	мас. %
0,999	-0,122	0,1559	-	-	0,084	0,033	0,695	0,03	0,015	0,002
0,993	-0,737	0,0850	0,490	0,019	0,028	0,011	0,023	0,001	0,053	0,007
1,009	0,940	0,1479	-	-	0,089	0,035	0,579	0,025	-	-
0,998	-0,156	0,1785	0,387	0,015	0,111	0,043	0,162	0,007	0,131	0,017
1,006	0,607	0,1357	-	-	0,077	0,03	0,371	0,016	0,215	0,028
1,012	1,196	0,1652	-	-	0,100	0,039	0,648	0,028	-	-
0,999	-0,120	0,2056	0,052	0,002	0,067	0,026	1,275	0,055	0,062	0,008
0,988	-1,187	0,2564	0,412	0,016	0,113	0,044	0,996	0,043	0,023	0,003
0,995	-0,521	0,2106	-	-	0,044	0,017	1,669	0,072	-	-
1,007	0,655	0,2701	-	-	0,036	0,014	2,179	0,094	0,162	0,021
0,994	-0,623	0,2186	-	-	0,111	0,043	0,996	0,043	0,085	0,011
1,012	1,156	0,1491	-	-	0,072	0,028	0,556	0,024	0,215	0,028
1,008	0,831	0,5114	-	-	0,121	0,047	3,805	0,164	0,099	0,013
0,991	-0,868	0,1381	-	-	0,084	0,033	0,440	0,019	0,092	0,012
0,994	-0,622	0,1951	-	-	0,115	0,045	0,579	0,025	0,215	0,028
0,990	-0,990	0,1035	0,154	0,006	-	-	0,881	0,038	-	-
1,001	0,055	0,2496	0,464	0,018	0,095	0,037	0,904	0,039	0,177	0,023
0,993	-0,684	0,1819	-	-	0,105	0,041	0,764	0,033	-	-
1,013	1,246	0,1719	-	-	0,059	0,023	1,066	0,046	0,062	0,008
1,011	1,144	0,1222	-	-	0,087	0,034	0,347	0,015	-	-
1,012	1,224	0,0789	-	-	0,048	0,019	0,301	0,013	-	-
1,015	1,447	0,1979	0,232	0,009	0,056	0,022	1,182	0,051	-	-
0,998	-0,217	0,1574	-	-	0,069	0,027	0,787	0,034	0,092	0,012
1,007	0,735	0,1458	-	-	0,069	0,027	0,764	0,033	-	-
1,012	1,175	0,1923	0,438	0,017	0,095	0,037	0,533	0,023	-	-
1,008	0,777	0,2130	-	-	0,092	0,036	1,205	0,052	-	-
1,004	0,431	0,2199	0,025	0,001	0,136	0,053	0,811	0,035	-	-
1,008	0,797	0,1109	0,103	0,004	0,010	0,004	0,903	0,039	-	-
0,998	-0,196	0,1884	0,335	0,013	0,089	0,035	0,648	0,028	-	-

Если α , χ и β равны единице (стехиометрический состав $CuFeS_2$), то, как показывает расчет, железа в образце должно составлять 30,43 мас. %, меди – 34,63 мас. %, а серы – 34,94 мас. %. Только в этом случае в структуре халькопирита нет катион-

ных или анионных вакансий. Отличие результатов микрозондового анализа образца от этих расчетных значений железа, меди и серы указывает на наличие катионных или анионных вакантных позиций в структуре халькопирита.

Интерес представляет сопоставить плотность вакантных позиций (рис. 1, кривая 1) и плотность всех примесных атомов (рис.1, кривая 2) с соотношением S/(Fe+Cu) в образцах.

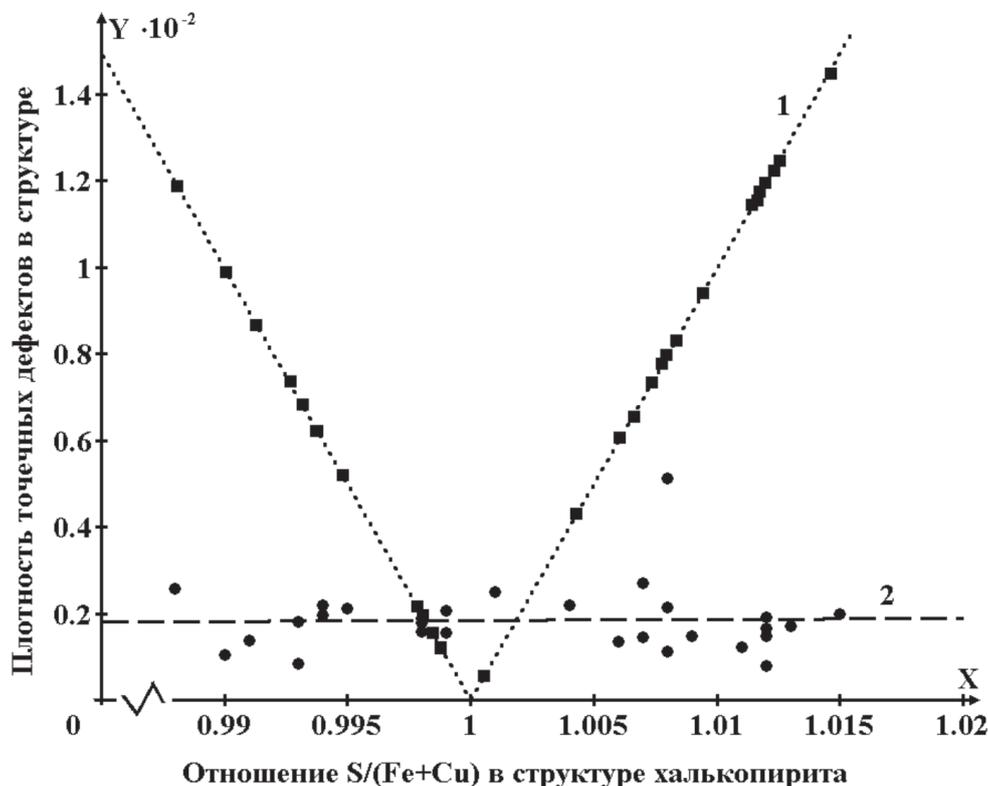


Рис. 1. Суммарная плотность атомов примеси (кривая 2) и вакантных позиций (кривая 1) в структуре халькопирита с различным соотношением S/(Fe+Cu) в образцах

На рис. 1 суммарная плотность примесных атомов (Y) в структуре халькопирита с различным соотношением S/(Fe+Cu)=X показано в виде графика, который достаточно хорошо описывается функцией:

$$Y = (0,22 \cdot X - 0,04) \cdot 10^{-2}, \text{ при стандартном отклонении } \delta_n = 8 \cdot 10^{-4} (R^2 = 5,39 \cdot 10^{-6}).$$

Анализ представленной графически на рис.1 функциональной зависимости позволяет сделать заключение о том, что суммарная плотность примесных атомов практически не зависит от соотношения S/(Fe+Cu) в образцах. Это возможно только в том случае, если примесные атомы занимают октаэдрические пустоты в плотноупакованных слоях атомов серы. Для доказательства этого утверждения проведем краткий анализ политипных кристаллических структур.

В структуре алмаза каждый атом окружен тетраэдрически четырьмя соседями.

Эти атомы образуют две взаимопроникающие г.ц.к. подрешетки, каждая из которых занята атомами своего компонента в производной структуре сфалерита. Однако отметим, что когда в кубической плотной упаковке атомов заняты все октаэдрические и тетраэдрические пустоты, это соответствует наличию в структуре четырех взаимопроникающих г.ц.к. подрешеток.

Структура халькопирита CuFeS₂ является сверхструктурой к структуре сфалерита, в которой два катиона упорядоченно распределены в катионной подрешетке. Это упорядочение приводит к небольшому смещению анионов из позиций, отвечающих плотной упаковке. Элементарная ячейка халькопирита обладает тетрагональной сингонией и, как уже отмечалось, соответствует сверхструктуре к структуре сфалерита, поскольку образована двумя ячейка-

ми типа сфалерита, поставленных друг на друга вдоль оси «с». Из выше изложенного следует, что в такой структуре должны быть свободны октаэдрические позиции, их и занимают атомы примеси. Такие позиции не зависят от плотности вакантных позиций в материнской матрице, представленной на рис.1 кривой 1. Можно предположить, что плотность позиций, занятых атомами примеси, ограничена различными факторами, например, величиной энергии деформации кристаллической структуры или концен-

трацией свободных электронов в зоне проводимости. Из-за различного рода ограничительных факторов на рис.1 наблюдаем аппроксимирующую экспериментальные точки кривую 2, практически параллельную оси абсцисс, у которой значение ординаты кривой изменяется достаточно мало, что с определенной степенью точности соответствует постоянному значению плотности примесных атомов в структуре халькопирита с различным соотношением S/(Fe+Cu) в образцах.

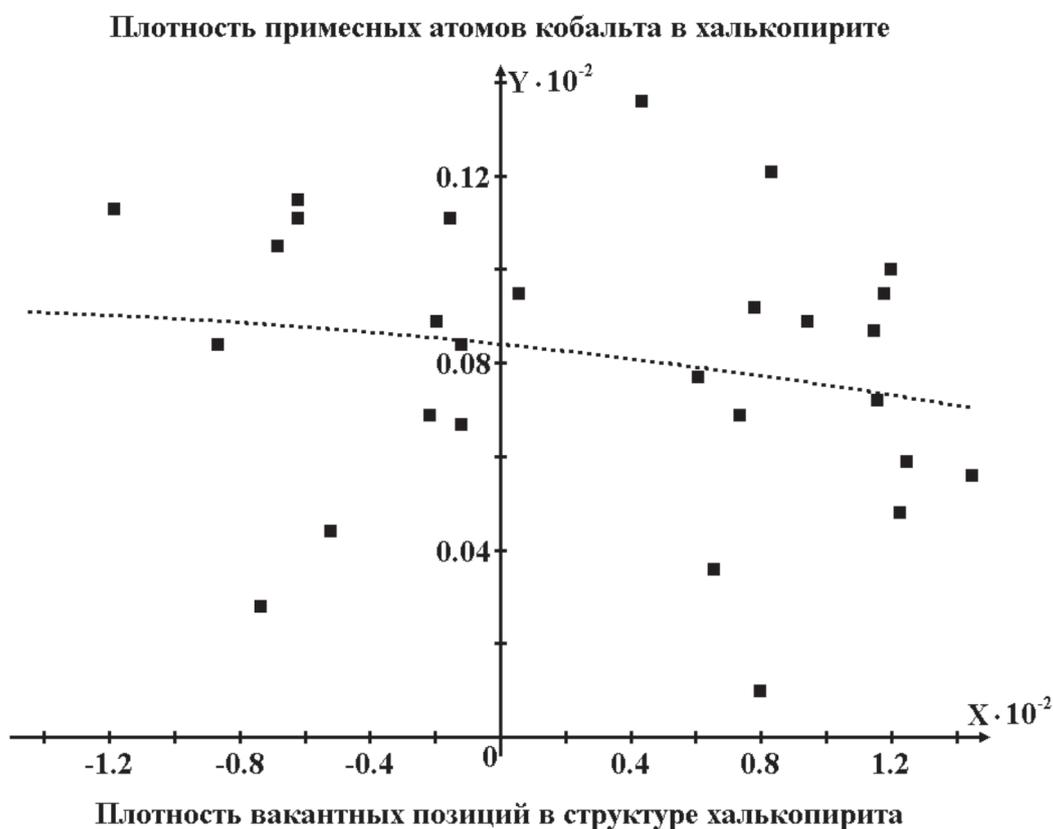


Рис. 2. Содержание кобальта в халькопирите в зависимости от плотности вакантных позиций

Хотя все значения плотности примесных атомов в структуре образцов представлены в таблице, графическое представление этих результатов более наглядно показывают, сколько образцов с одинаковой плотностью вакантных позиций в структуре халькопирита имеют примесные атомы

кобальта (рис. 2) и никеля (рис. 3), и какова расчетная 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.

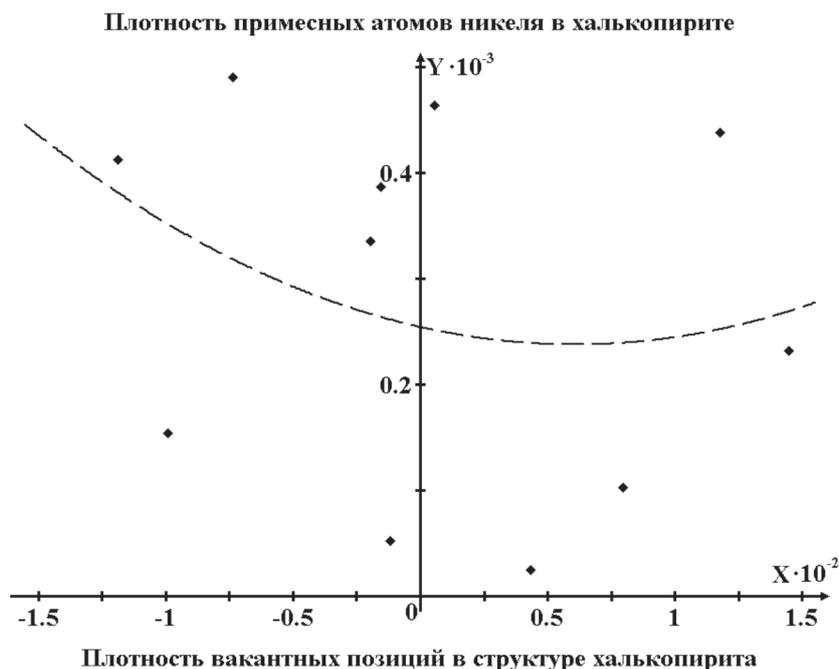


Рис. 3. Содержание никеля в структуре халькопирита в зависимости от плотности вакантных позиций

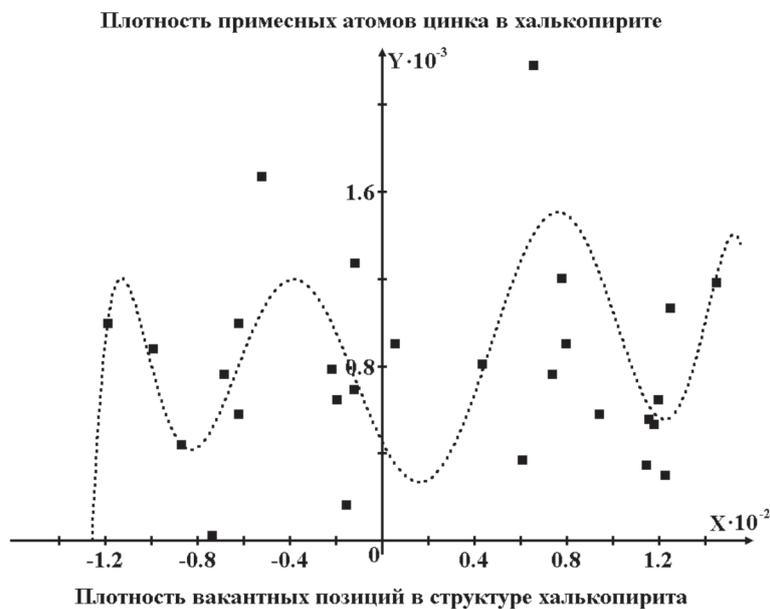


Рис. 4. Содержание цинка в структуре халькопирита в зависимости от плотности вакантных позиций

Анализ представленных на рис. 2 и рис. 3 результатов показывает, что присутствие примесных атомов в структуре халькопирита возможно и при отсутствии в ней вакантных позиций. Это подтверждают результаты исследований примесных атомов

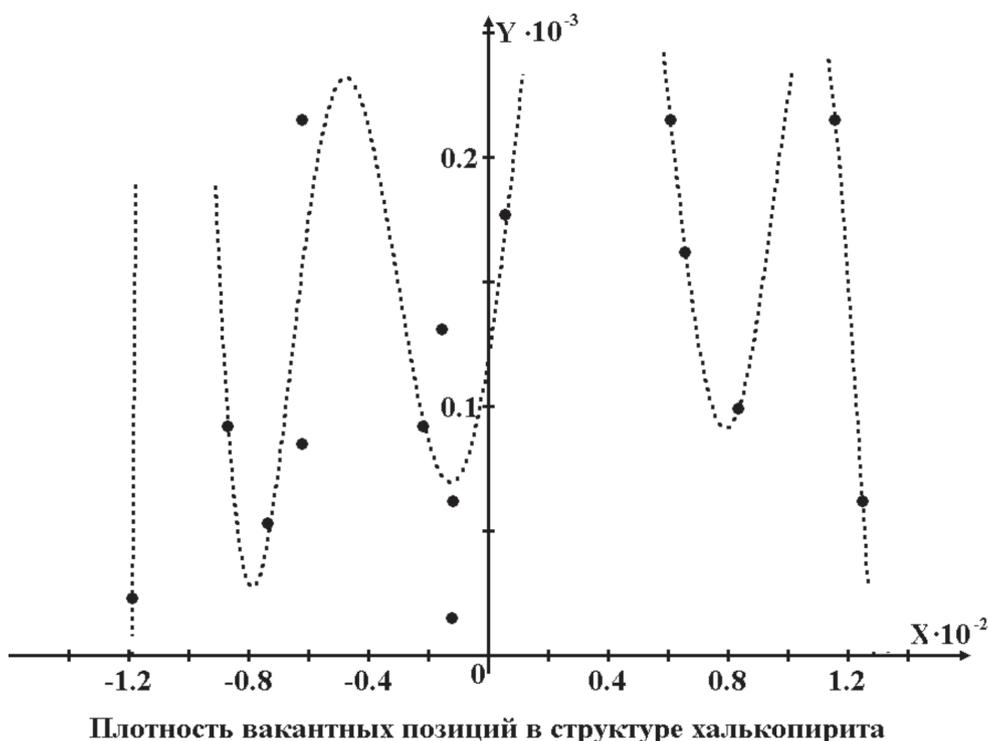
цинка и золота в структуре халькопирита, представленные на рис. 4 и рис. 5. Атомы этих металлов расположены правее атомов кобальта и никеля в таблице Менделеева, поэтому их размеры превосходят размеры этих атомов. Внедрение атомов золота или

цинка в октаэдрические позиции сопровождается большей деформацией структуры.

Отметим, что, образцы, у которых плотность вакантных позиций в структуре превышала значение $1,45 \cdot 10^{-2}$ ($n > 1,45 \cdot 10^{-2}$) в пределах рудника «Михайловский» не обнаружены. Можно предположить, что

халькопириты, для которых плотность вакантных позиций $n > 1,45 \cdot 10^{-2}$, не существуют в природе в стабильном состоянии, а найденная экспериментально величина и есть предельно допустимая плотность вакантных позиций в структуре халькопирита.

Плотность примесных атомов золота в халькопирите



Плотность вакантных позиций в структуре халькопирита

Рис. 5. Содержание золота в халькопирите в зависимости от плотности вакантных позиций

Примесь золота в структуре халькопирита имеет особое практическое значение, поэтому проанализируем детально рисунок 5, на котором представлена плотность примесных атомов золота в структуре халькопирита с различной плотностью катионных

и анионных дефектов. Функция, наилучшим образом аппроксимирующая расчетные точки, соответствующие плотности золота в структуре, носит осциллирующий характер. Представленная на рис. 5 осциллирующая функция имеет вид:

$$Y = (4,3 \cdot x^9 - 5,0 \cdot x^8 - 12,47 \cdot x^7 + 13,30 \cdot x^6 + 12,39 \cdot x^5 - 10,53 \cdot x^4 - 5,09 \cdot x^3 + 2,52 \cdot x^2 + 0,77 \cdot x + 0,11) \cdot 10^{-3},$$

при стандартном отклонении $\delta_n = 3 \cdot 10^{-5}$ ($R^2 = 77 \cdot 10^{-5}$). Таким образом, это многочлен девятого порядка. Разброс точек достаточно велик и какая-нибудь корреляция между плотностью примесных атомов золота и плотностью вакансий в структуре халькопирита не обнаружена.

Выводы

Получены аналитические выражения и произведен расчет плотности примесных атомов и плотности вакантных позиций

в структуре халькопирита месторождения «Панимба» с различным соотношением S/(Fe+Cu) в образцах. Плотность вакантных позиций рассчитывалась отдельно по катионным и анионным вакансиям, а также отдельно по каждому сорту примесного атома.

В результате проведенных вычислений установлено, что отношение S/(Fe+Cu)=1,00 в халькопирите является необходимым и достаточным условием отсутствия вакантных позиций в структуре.

Доказано, что у халькопирита стехиометрического состава ($S/(Fe+Cu)=1,00$) плотность примесных атомов в структуре может быть отлична от нуля.

Графически представлено распределение как суммарной плотности примесных атомов, так и отдельно по каждому примесному атому Co, Ni, Zn и Au при различной плотности вакантных позиций в образцах. Установлено, что суммарная плотность примесных атомов практически не зависит от соотношения $S/(Fe+Cu)$ в образцах. Анализ структуры показывает, что такая ситуация возможна только в том случае, если примесные атомы занимают октаэдрические пустоты в плотноупакованных слоях атомов серы.

Существует критическая плотность таких позиций в структуре халькопирита, равная $1.45 \cdot 10^{-2}$, не допускающая дальнейших структурных деформаций, а, следовательно, и внедрение в октаэдрические позиции примесных атомов.

В заключении автор выражает благодарность заведующему кафедрой Геологии, минералогии и петрографии СФУ Сазонову А.М. за представленные результаты микронзондового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звезгинцев А.Г., Онуфриенок В.В., Петров М.И. Влияние условий синтеза и режима термообработки на маг-

нитные свойства сульфидов железа с температурой Кюри 570°C // Физика Земли. – 1982. – № 4. – С.82-89.

2. Онуфриенок, В.В. Метастабильные сульфиды железа // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 6. – С. 744-747.

3. Онуфриенок В.В. Сравнительный анализ распределения примесных атомов в структуре пирротина золотосодержащих руд // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 3. – С. 51-57.

4. Онуфриенок В.В. Арсениопирит золотосодержащих руд: состав, позиции примесных атомов, распределение золота. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – №3. – С. 43-48.

5. Dutrizac J.E. Reactions in cubanite and chalcopyrite // The Canadian Mineralogist. – 1976. – V. 14. – P.172-181.

6. Hall S.R. Crystal structures of the chalcopyrite series // The Canadian Mineralogist. – 1975. – V. 13. – P.168-172.

7. Hall S.R., Stewart J.M. The crystal structure refinement of chalcopyrite, $CuFeS_2$ // Acta Crystallographica. – 1973. – V. B29. – P. 579-585.

8. Kase K. Tin-bearing chalcopyrite from the Izumo vein, Toyoha mine, Hokkaido, Japan. // The Canadian Mineralogist. – 1987. – V. 25. – P. 9-13.

9. Knight K.S., Marshall W.G., Zochowski S.W. The low temperature and high-pressure thermoelastic and structural properties of chalcopyrite, $CuFeS_2$ // The Canadian Mineralogist. – 2011. – V. 49. – P. 1015-1034.

10. 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. – V. 33. – P. 373-388.

11. Lynch G. Metamorphism of arsenopyrite – pyrite – sphalerite – pyrrhotite lenses. Western Cape Breton Island. Nova scoti // The Canadian Mineralogist, – 1995. – V. 33. – P.105-114.