

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОЧВ: ХАЛЬКОПИРИТ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИНОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И КАТИОННЫХ ВАКАНСИЙ НА РАЗНЫХ ГЛУБИНАХ ЗАЛЕГАНИЯ

В. В. ОНУФРИЕНОК, О. Ю. ДРОЗДОВА

Красноярский государственный аграрный университет
г. Красноярск, e-mail: onufriyev@yandex.com

(Поступила в 30.06.2022) цию

В работе исследовался состав халькопирита. Методом электронного микроанализа (EPMA) определены химический состав минерала. На основе метода теоретического расчета халькопиритовой структуры построены графики распределения вакансий на разной глубине залегания в почве минерала. Кривая из положительной параболы в поверхностном слое почвы постепенно переходит в отрицательную параболу на глубине 567 м. Анализ зависимости их от глубины позволяет сделать заключение о том, что давление слоев почвы влияет на тип распределения катионных и анионных вакансий в минерале. Факт доказывает увеличение глубины тангенса наклона построенных кривых. Это свидетельствует о том, что давление слоев почвы изменяет тип распределения катионных и анионных вакансий в минерале. Это позволяет сделать заключение о том, что давление слоев почвы влияет на тип распределения катионных и анионных вакансий в минерале. Это позволяет сделать заключение о том, что давление слоев почвы влияет на тип распределения катионных и анионных вакансий в минерале.

Ключевые слова: катионные вакансии, минорные элементы, кристаллическая структура, дефекты

In this work, one of the soil minerals, chalcopyrite, was studied. The chemical composition of the mineral was determined by the method of electron microprobe analysis (the English version of the abbreviation is adopted – EPMA). Based on this method, a method for the theoretical calculation of cationic and anionic vacancies in the chalcopyrite structure has been developed. An analysis of the distribution of vacancies at different depths of the mineral in the soil up to a depth of 567 m has been made. By the nature of the behavior of curves of the constructed graph, it was concluded that the pressure of the overlying soil layers change the type of behavior of the curves. The curve from a positive parabola in the surface soil layer gradually with an increase in the pressure of the layers turned into a negative parabola at a mineral depth of approximately 567 m. The paper also proposes a method for calculating minor elements in the structure of chalcopyrite and analyzes their dependence on the depth of occurrence. Linear approximation of the obtained data and subsequent analysis of the constructed curves allows us to conclude that minor elements are formed in the mineral – the formation of minor elements occurs as a result of nuclear fusion. This fact is proven by an increase in the tangent of slope of the constructed curves with depth, the analysis of minor elements in the mineral and the level of soil radioactivity. Thus, based on the experiments performed, it can be concluded that the pressure of soil layers changes the type of distribution of cationic and anionic vacancies in minerals. Studies of minor elements made it possible to draw a conclusion about the nature of their formation – nuclear fusion. All the above studies contribute to the study of mineral composition of the soil at different depths.

Key words: cationic vacancies, minor elements, crystal structure, chalcopyrite, point defect.

Введение

Одной из самых важных характеристик почвы является ее плодородность. Эта характеристика включает в себя много факторов и зависит от многих параметров, но ради них человек готов пойти на любые жертвы. Например, самые плодородные почвы расположены вблизи вулканов и люди, несмотря на смертельную опасность, живут здесь же рядом. Примером может служить вулкан Везувий в Италии, а картина его извержения запечатлена в картине Брюллова «Последний день Помпеи», которая широко известна. Хотя это событие произошло в 79 году нашей эры, этот район Италии имеет высокую плотность населения до настоящего времени. Причина этого факта – высокая урожайность почвы вблизи вулкана.

Под понятием почвы обычно понимают тонкий слой органики, расположенный вблизи поверхности Земной коры. Будем обозначать ее как почва первого типа. В понятие почвы также следует включить и все то, из чего происходит формирование почвы типа один – например, извергнутую лаву вулкана, из которой формируется плодородный слой. Другой пример, безжизненная песчаная пустыня, в которой буквально все зацветает, если прольется дождь. Обобщим этот факт введением понятия почвы второго типа – это слой неорганических веществ, которые способствуют появлению органических составляющих.

Слой лавы расположен глубоко под землей (на этом слое плавают тектонические плиты) – это глубина в среднем около 30 километров. Таким образом, в формировании тонкого слоя органики (почвы первого типа) принимает участие все то, что расположено до глубины ~30 километров. Именно все это многообразие и формирует плодородный слой, а значит, входит в понятие почвы второго типа.

Богатое разнообразие минералов, входящих в структуру почвы, определяют ее минеральный состав и, следовательно, физико-химические свойства. Структура почвы зависит от физико-химических свойств и от особенностей минералов, которые в ней присутствуют. Исследовать различные конкретные минералы, входящие в состав почвы, важно, для понимания всех ее особенностей. Так, например, на минеральной почве можно выращивать многие виды растений, полезные для сельского хозяйства. Такая почва целиком состоит из перетертых различных минералов в определенном соотношении этих минералов и их пропорции.

Эти природные неорганические образования, минералы, имеют целый ряд структурных особенностей, влияющие на их физико-химические свойства, а значит и на физико-химические свойства почвы, в которой они присутствуют. К ним относятся точечные дефекты кристаллической структуры. Точечные дефекты, которые можно разделить на минорные элементы, а также на катионные и анионные вакансии, являются одним из этих структурных особенностей [1–3]. Посторонний атом, т.е. минорный элемент, это отличный от других атомов, которые составляют базисную кристаллическую структуру. Таким образом, дефекты структуры, а также тип минерала определяют физико-химические свойства почвы.

Цель работы: исследовать минорные элементы и катионные вакансии в кристаллической структуре халькопирита, а также изменения в распределении точечных дефектов в структуре в зависимости от глубины залегания этого минерала в почве.

Образцы для исследования. Минералы брались из месторождения «Панимба», находящемся примерно в 190 км к северо-востоку от Красноярска. Для исследований выбирался минерал халькопирит с различной глубины залегания в почве. Зерна минерала извлекались из почвы путем измельчения ее в ступке до фракции +0,5 мм и дальнейшего обогащения водно-гравитационным методом. Мономинеральность гравитационного концентрата контролировалась с помощью бинокулярной лупы и после визуальной очистки составляла не менее 97 %.

Химический состав минерала определяли методом EPMA на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU с интегрированной системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора OXFORD INCA ENERGY 350. Этот метод достаточно подробно описан в литературе [4, 5]. Для подготовки образца к съемке исходный мелкокристаллический серый минерал истирали в ступке из нержавеющей стали до мелкого порошка и наносили одним слоем на «неотражающую» ячейку (монокристалл кремния, срезанный по плоскостям [9, 10]), слегка смазанный вазелином.

Результаты расчета точечных дефектов в структуре пирротинов определялся по формулам, предложенным в работе [6, 7], где определено их процентное содержание на один узел элементарной ячейки.

Основная часть

Вначале несколько замечаний о структуре халькопирита. Структура халькопирита CuFeS_2 является сверхструктурой к структуре сфалерита (ZnS), 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 ячейками типа сфалерита, поставленных друг на друга вдоль оси «с».

Кристаллическая структура халькопирита аналогична структуре сфалерита, но в позициях цинка упорядоченно располагаются атомы меди и железа [8, 9]. Как следует из результатов анализа образцов, халькопирит практически всегда является нестехиометрическим. Отклонения состава природного халькопирита от стехиометрического лучше представлять химической формулой: $(\text{Fe}^{+3})_a(\text{Cu}^{+1})_x(\text{S}_2^{-4})_b$, поскольку в образцах варьируется соотношение $S/(\text{Fe}+\text{Cu})$ даже в пределах одного участка почвы, где собираются образцы. Экспериментально полученные и рассчитанные значения представлены в табл. 1 и в табл.2.

Таблица 1. Данные химического анализа и результаты расчета вакансий в халькопирите

Cu	Fe	S	χ	α	β	n	S/(Fe+Cu)
Глубина залегания от поверхности – 65 м							
35,02	30,17	34,95	1,011378	0,991464	1,000165	-0,00284	0,998746
34,75	30,59	34,84	1,003581	1,005266	0,997017	-0,00885	0,992626
34,78	30,10	35,16	1,004447	0,989163	1,006175	0,006390	1,009399
35,07	30,46	35,13	1,012822	1,000994	1,005316	-0,01382	0,998419
34,96	30,51	35,37	1,009646	1,002637	1,012184	-0,01228	1,006006
35,03	30,16	35,41	1,011667	0,991135	1,013329	-0,00280	1,011911
Глубина залегания от поверхности – 205 м							
34,70	30,26	35,14	1,002137	0,994421	1,005602	0,003442	1,007336
34,66	30,55	35,44	1,000982	1,003951	1,014187	-0,00493	1,011692
34,71	30,47	35,28	1,002426	1,001322	1,009609	-0,00375	1,007720
34,85	30,47	35,23	1,006469	1,001322	1,008178	-0,00779	1,004266
34,84	30,57	35,41	1,00618	1,004609	1,013329	-0,01079	1,007892
34,97	30,52	35,1	1,009934	1,002966	1,004458	-0,01290	0,998020
Глубина залегания от поверхности 272 м							
34,95	29,73	34,37	1,009357	0,977004	0,983567	0,013639	0,990321
34,75	30,30	34,68	1,003581	0,995736	0,992439	0,000683	0,992778
34,62	30,39	34,48	0,999826	0,998693	0,986715	0,001480	0,987446
34,92	30,01	34,40	1,00849	0,986206	0,984426	0,005304	0,987043
34,35	29,98	34,24	0,992029	0,98522	0,979847	0,022751	0,991122
34,86	29,79	34,46	1,006758	0,978976	0,986143	0,014267	0,993228
Глубина залегания от поверхности 560 м							
35,09	30,00	34,69	1,013400	0,985877	0,992725	0,000723	0,993084
34,92	30,15	35,00	1,008490	0,990806	1,001596	0,000703	1,001948
34,95	30,26	34,60	1,009357	0,994421	0,990149	-0,00378	0,988282
34,94	30,31	34,58	1,009068	0,996064	0,989577	-0,00513	0,987044
34,94	30,23	34,52	1,009068	0,993435	0,987860	-0,00250	0,986625
34,60	30,39	34,77	0,999249	0,998693	0,995014	0,002058	0,996039

Для анализа плотности вакансий немаловажную роль играет отношение $S/(Fe+Cu)$, определяемое методом ЕРМА [5]. Отношение $S/(Fe+Cu)$ в предложенном варианте можно определять отношением $2\beta/(\alpha+\chi)$, учитывая то, что β соответствует двум атомам серы.

На рис. 1 и на рис.2 графически представлены результаты расчетов плотности вакантных позиций и минорных элементов в структуре халькопирита различного состава.

На рис.1. кривая 1 соответствует плотности катионных вакансий в верхних слоях почвы (глубина до 50 м), а кривая 2 – в слоях почвы на глубине 567м. В верхних слоях, как видно из рис.1, имеется большой разброс, в то время как с глубиной вакансии более упорядочены под воздействием внешнего давления. Кроме этого, кривая 1 несколько смещается по оси «у». Необходимо также учитывать взаимодействие вакансий при анализе влияния давления [10]. Плотность вакантных позиций (n) в данном случае определяется из соотношений:

$$(1 - \alpha) + (1 - \chi) - 2(1 - \beta) = 2n,$$

где α и χ – плотность катионных вакансий, а β – плотность анионных вакансий (поэтому другой знак).

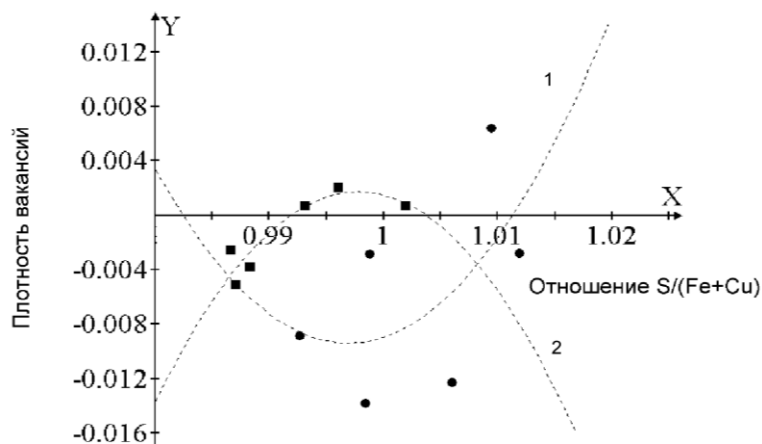


Рис. 1. Зависимость плотности вакансий от состава халькопирита. Кривая 1(кружочки) – данные для образцов поверхностного слоя почвы (глубина 65 м), Кривая 2 (квадратики) – для глубины залегания 567 м

Таблица 2. Данные химического анализа (получены методом ЕРМА) и результаты расчеты минорных элементов в структуре халькопирита

Co	Ni	Zn	ρ_{Co}	ρ_{Ni}	ρ_{Zn}	ρ_s	S/(Fe+Cu)
Глубина залегания от поверхности 65							
0,03	0	0,03	0,000934	0	0,0008420	0,001776	0,998746
0,01	0,019	0,001	0,000311	0,000594	0,0000280	0,000934	0,992626
0,04	0	0,025	0,001246	0	0,0007017	0,001947	1,009399
0,04	0,015	0,007	0,001246	0,000469	0,0001964	0,001911	0,998419
0,03	0	0,016	0,000934	0	0,0004491	0,001383	1,006006
0,04	0	0,028	0,001246	0	0,0007859	0,002032	1,011911
Глубина залегания от поверхности 205							
0,03	0	0,033	0,000934	0	0,0009263	0,001861	1,007336
0,04	0,017	0,023	0,001246	0,0005320	0,0006456	0,002423	1,011692
0,04	0	0,052	0,001246	0	0,0014596	0,002705	1,007720
0,05	0,001	0,035	0,001557	0,0000313	0,0009824	0,002571	1,004266
0	0,004	0,039	0	0,0001250	0,0010947	0,001220	1,007892
0,04	0,013	0,028	0,001246	0,0004060	0,0007859	0,002438	0,998020
Глубина залегания от поверхности 272							
0,03	0,014	0	0,000934	0,000438	0	0,001372	0,990321
0	0	0,024	0	0	0,0006736	0,000674	0,992778
0,02	0,006	0,014	0,000623	0,000188	0,0003929	0,001203	0,987446
0,03	0	0,019	0,000934	0	0,0005333	0,001468	0,987043
0,02	0,01	0,031	0,000623	0,000313	0,0008701	0,001806	0,991122
0,05	0	0,022	0,001557	0	0,0006175	0,002175	0,993228
Глубина залегания от поверхности 560							
0,03	0,002	0,05	0,000779	0,00000625	0,0014032	0,002245	0,993084
0,02	0,018	0,1	0,000747	0,00056282	0,0028076	0,004117	1,001948
0,03	0	0,011	0,000779	0	0,0003094	0,001087	0,988282
0,01	0,01	0,03	0,000374	0,00031268	0,0008422	0,001528	0,987044
0,03	0	0,015	0,000965	0	0,0004217	0,001386	0,986625
0,02	0	0,016	0,000592	0	0,0004492	0,001041	0,996039

В табл. 2 представлены результаты вычислений плотности минорных атомов как отдельно по каждому элементу, так и суммарные значения. Плотность минорного элемента рассчитывалась следующим образом. Рассчитывалась масса молекулы халькопирита, затем из таблицы Менделеева выбиралась масса данного минорного элемента, это значение умножали на сто и затем делили на массу молекулы. В результате получалось, сколько в процентное соотношение приходится на один атом минорного элемента. На полученное значение и делили все данные, полученные методом ЕРМА, таким способом и получалась доля минорного элемента в молекуле халькопирита, или плотность минорных элементов. С учетом наличия минорных элементов в структуре халькопирита предложенную выше формулу следует уточнить: $(Fe)_\alpha (Z)_\kappa (Cu)_\beta (S_2)_\gamma$, где Z может символизировать минорный элемент, например, Co, Ni, Au или Zn. Учитывая то, что β соответствует двум атомам серы, отношение $S/(Fe+Cu)$, в данном случае, будет определяться отношением $2\beta/(\alpha+\kappa)$.

Если α , κ 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 катионных 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.

В табл. 2 представлены значения Q_{Ni} , Q_{Co} , Q_{Zn} , вычисленные на основе определения методом микрозондового анализа (ЕРМА) весового процентного содержание минорных элементов в халькопирите.

Интерес представляет сопоставление плотности минорных атомов (рис. 2) с соотношением $S/(Fe+Cu)$ в образцах. На рис. 2 представлена плотность минорных элементов (Y) в структуре халькопирита с различным соотношением $S/(Fe+Cu) = X$ показано в виде графиков, который достаточно хорошо описывается функцией: кривая 1 (глубина 567м) – $Y = (14.48x - 14.18) \cdot 10^{-2}$, при стандартном отклонении $\sigma = 7.73 \cdot 10^{-4}$ (второй момент для данного распределения равен $R^2=0.56$); кривая 2 (глубина 65м) – $Y = (6.59x - 6.32) \cdot 10^{-2}$, при стандартном отклонении $\sigma=11.86 \cdot 10^{-4}$ (второй момент равен для данного распределения $R^2=1.6 \cdot 10^{-2}$).

Анализ представленной графически на рис. 2 функциональной зависимости позволяет сделать заключение о том, что суммарная плотность минорных элементов зависит от соотношения $S/(Fe+Cu)$ в образцах. Это возможно только в том случае, если минорные элементы образуются в результате ядерного синтеза атомов кристаллической матрицы. Однако отметим, что эти атомы образуют две взаимопроникающие г.ц.к. подрешетки, каждая из которых занята атомами своего компонента в структуре халькопирита. Таким образом, в ядерном синтезе происходит превращение ионов как подрешетки из ионов железа, так и ионов из подрешетки меди.

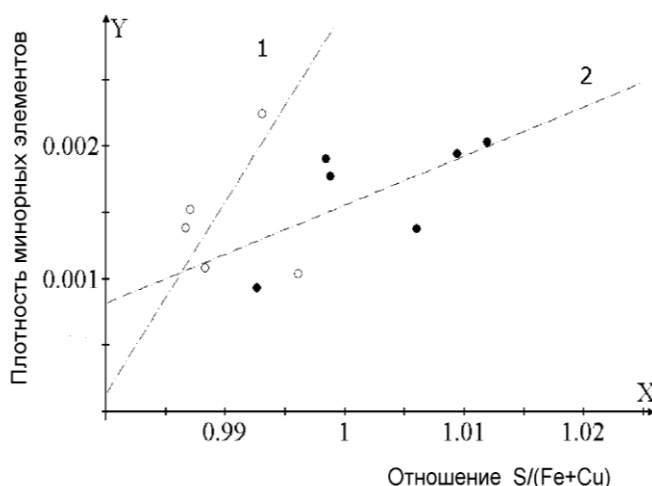
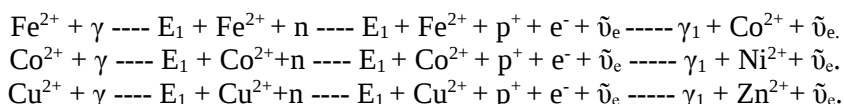


Рис. 2. Зависимость плотности минорных элементов от состава халькопирита. Кривая 1 – для глубины 567 м (черные ромбы), кривая 2 – для глубины 85 м (пустые кружки)

Схематично это можно выразить в следующем виде: кроме железа, никеля и цинка, в реакции принимают участие электроны – e^- , нейтроны – n , электронное антинейтрино – $\bar{\nu}_e$ и протоны – p^+ . Энергия возбужденного состояния обозначена символом E . По аналогичной схеме формируются и другие минорные элементы. Подобные реакции уже описаны в работе [11]. Итак, в подрешетке из ионов железа образуются одни минорные элементы – кобальт, а в подрешетке из ионов меди – другие (Zn). Разумеется, могут присутствовать и другие элементы, как результат вторичных реакций, но в значительно меньшем их количестве по сравнению с отмеченными.

Заключение

В результате проделанной работы установлено, что глубина залегания в почве различным образом отражается на вакансиях и минорных атомах в минерале. Сделан расчет плотности точечных дефектов в кристаллической структуре природных пирротитов различного химического состава и сопоставлен с глубиной залегания минерала в почве. Плотность точечных дефектов рассчитывалась по минорным элементам (Co, Zn) и по катионным вакансиям в кристаллической структуре пирротина.



Установлено, что увеличение слоя почвы приводит к изменениям функциональной зависимости и смещению кривых зависимостей плотности минорных элементов и плотности катионных вакансий от состава. Также можно заключить, что обогащение почвы халькопиритом не только снимает дефицит по железу, меди и сере, но также и по никелю, цинку и кобальту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vaughan DJ, Craig JR Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge University Press, Cambridge, 1978. p. 493.
2. Makovicky E. Crystal structures of sulfides and other chalcogenides. // Sulfide Mineralogy and Geochemistry. 2006. V. 61. – P. 7–125.
3. Fleet M. E. The pyrrhotite – marcasite transformation // Canadian Mineralogist. – 1978. – V. 16. – P. 31–35
4. Hem S. R., Makovicky E., Gervilla F. Compositional trends in Fe, Co, and Ni sulfarsenides and their crystal-chemical implications: results from the Arroyo de la Cueva deposits, Ronda peridotite, southern Spain // The Canadian Mineralogist. – 2001. – V. 39. – P. 831–853.
5. 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.
6. Онуфриенко, В. В. Арсенипирит золотосодержащих руд: состав, позиции приемных атомов, распределение золота / В. В. Онуфриенко // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – № 3. – С. 43–48.
7. Сазонов, А. М. Пирротин золотосодержащих руд: состав, точечные дефекты, магнитные свойства, распределение золота / А. М. Сазонов, В. В. Онуфриенко, Ю. В. Колмаков, Н. А. Некрасова // Журнал сибирского федерального университета. Серия: техника и технологии. – 2014. – Т. 7. – № 6. – С. 717–737.
8. Rickard D., Luther G. Chemistry of Iron Sulfides // Chem. Rev. – 2007. – V.107. – P. 514–565.
9. Pearson WB. The crystal chemistry and physics of metal and alloys. Wiley, New York, 1972. p. 826.
10. Ward J.C. Interaction between cation vacancies in pyrrhotite // Solid State Communication. 1971, V.9, P. 357–361.
11. Онуфриенко, В. В. Формирование минорных элементов в минералах / В. В. Онуфриенко // Интерактивная наука. – 2021. – Т. 60. – № 5. – С. 20–22.