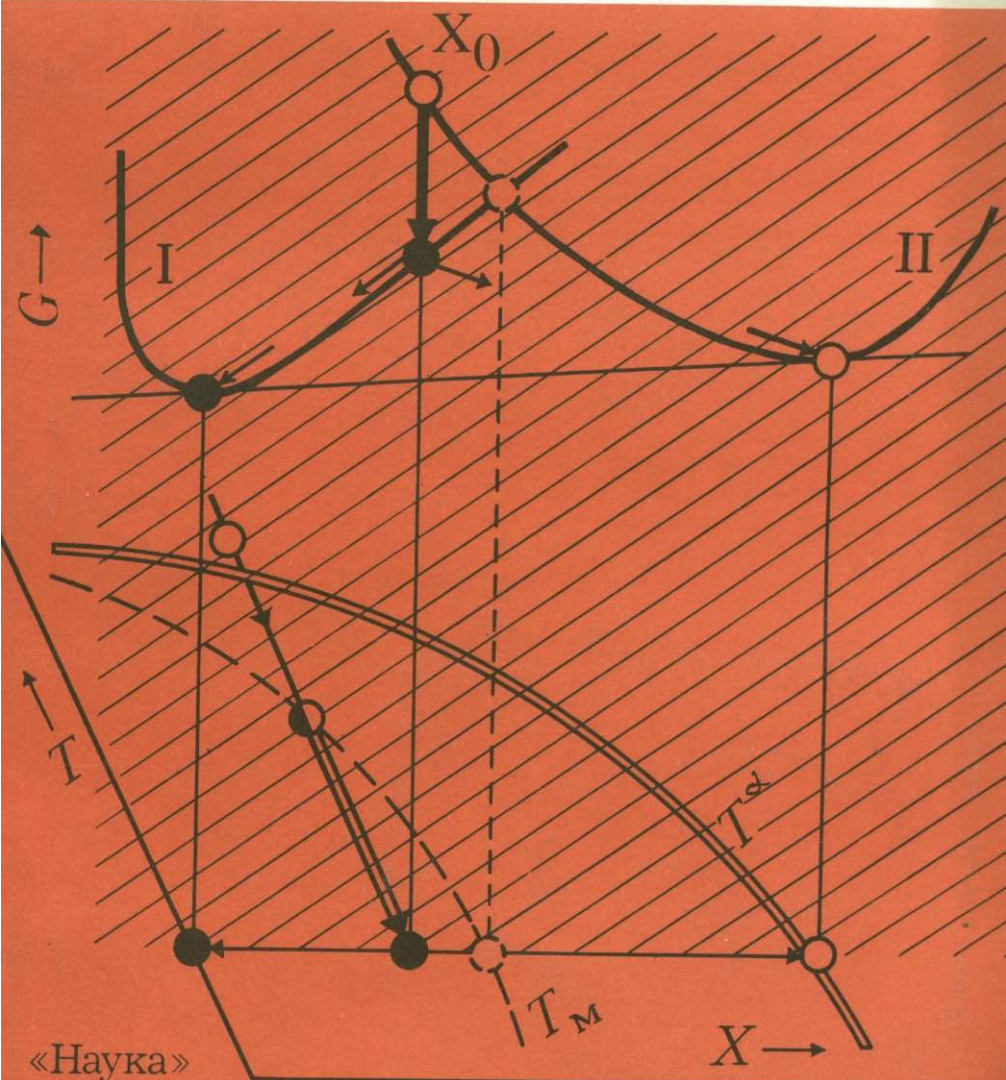


Г. В. НОВИКОВ
В. К. ЕГОРОВ Ю. А. СОКОЛОВ

Пирротины



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Г. В. Новиков
В. К. Егоров Ю. А. Соколов

Пирротины

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ
СТРУКТУРА
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук
В. А. ДРИЦ



МОСКВА "НАУКА"
1988



5064

Пирротины: (Кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения) / Г.В.Новиков, В.К.Егоров, Ю.А.Соколов. — М.: Наука, 1988. — 184 с. — ISBN 5-02-002619-0

В монографии обобщены данные по кристаллической и магнитной структуре пирротинов, включая все их известные стабильные и метастабильные структурные модификации. По результатам изучения природных и синтетических пирротинов методами ядерного гамма-резонанса и порошковой рентгеновской дифрактометрии дан критический анализ фазовых отношений в системе Fe—S в важном для геологических приложений температурном интервале — ниже 300°С. Особое внимание уделено механизму и кинетике превращений в пирротинах.

Для минералогов, специалистов по твердофазовой кинетике и физике минералов.

Табл. 11. Ил. 66. Библиогр.: 201 назв.

Рецензенты:

Л.Л.Перчук, С.З.Шмурак

Научное издание

**Новиков Геннадий Владимирович, Егоров Владимир Константинович
Соколов Юрий Алексеевич**

ПИРРОТИНЫ:

(Кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения)

Утверждено к печати Институтом экспериментальной минералогии АН СССР

Редактор *Т.А. Николаева*

Художник *А.М. Драговой*. Художественный редактор *В.В. Алексеев*
Технический редактор *Г.П. Каренина*. Корректор *О.А. Разуменко*

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 37042

Подписано к печати 19.01.88. Т — 01816. Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл.леч.л. 11,5
Усл.кр.-отт. 12,0. Уч.-изд.л. 14,0. Тираж 600 экз. Тип. зак. 2338. Цена 2р. 80 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

ВВЕДЕНИЕ

Пирротины — сульфиды железа, химический состав которых выражается формулой $Fe_{1-x}S$, где x варьирует от 0 до 0,125. Этим соединениям наряду с окислами железа было уделено столько внимания, сколько не было, наверное, уделено ни одному другому типу соединений, содержащих всего два элемента. Физиков в пирротинах привлекали разнообразные аномалии физических свойств, минералоги надеялись по характерным особенностям пирротинов в природных ассоциациях определить условия формирования природных сульфидных систем и, может быть, сформулировать критерии поиска руд. Правда, созданные минералогами пирротиновые геотермометры оказались непригодными, поскольку они использовали закономерности высокотемпературного фазового соответствия, а на низкотемпературных стадиях формирования эти высокотемпературные закономерности пирротинами "забываются".

Однако полученные в экспериментальной минералогии результаты бесполезными не оказались. Например, именно в этих работах было выяснено, что физикам, изучавшим аномалии магнитных свойств "высокожелезистого" пирротина, тоже не повезло. Они изучали аномалии магнитных свойств в полной уверенности, что имеют дело с сульфидом, сохраняющимся при измерениях. Однако фазовые отношения в системе Fe—S в диапазоне температур, где наблюдались аномалии магнитных свойств пирротинов, таковы, что следовало опасаться их химической неустойчивости. И это уже в то время было известно из работ минералогов. Именно в той части фазовой диаграммы, для которой проводились измерения нейтронных дифрактограмм и исследовались аномалии магнитных свойств, была определена двухфазная область — вблизи стехиометрического FeS в температурном диапазоне 50—150 °С. Правда, о кинетике распада твердого раствора $Fe_{1-x}S$ еще не было никаких сведений. Когда же кинетику химических превращений в этой части фазовой диаграммы, наконец, исследовали, оказалось, что процесс распада здесь идет неожиданно быстро для таких низких температур. Стало ясно, что прекрасным методом нейтронной дифракции физики изучали "плохие" объекты — сульфиды распадались во время эксперимента.

Своеобразной "местью" физиков явилось обнаружение ими почти "трагического" факта: в представительной коллекции природных пирротиновых ассоциаций было обнаружено удручающее однообразие пирротинов в природе: ассоциируясь по две в ансамблях двух типов, каждая из четырех пирротиновых фаз имела удивительно постоянную величину параметра c

элементарной ячейки, отделяемого химическим составом. Другими словами, похоже, что в природе встречаются всего четыре химически различающихся пирротина — по два в двух типах ассоциаций. В литературе появилось утверждение, что в природе реализуется изотермическое сечение равновесной фазовой диаграммы системы Fe—S (редкий пример для природных ассоциаций) и состав природных пирротинов отражает лишь координаты границ двух двухфазных областей на $T-x$ диаграмме, соответствующие средней температуре на поверхности Земли. Почти вся информация об эволюции формирования природных ассоциаций, связанная с составом пирротинов, уничтожается "последней записью". Так, в частности, погиб высокотемпературный пирротин — пирротиновый геотермометр, а заодно и все надежды на подобные инструменты, основанные на чувствительности состава пирротина к условиям образования.

Остаются возможности определения истории формирования пирротиновых ассоциаций в природе, которые связаны с характером образующихся структур распада. Однако в области температур, примыкающей к 0°C , где завершается эволюция природных сульфидных систем, фазовые отношения в системе остаются во многом неясными. Угадывается лишь большая роль промежуточных метастабильных фаз и ассоциаций, налицо очень сложный характер образующихся метастабильных сверхструктур, огромное их разнообразие. Устойчивость долгоживущих метастабильных фаз и ассоциаций затрудняет экспериментальное изучение механизма и кинетики их релаксации, т.е. перехода к равновесным или квазиравновесным метастабильным фазовым отношениям, которые, видимо, реализуются лишь в геологическом времени. Воспроизвести многие из этих процессов "уравновешивания" в эксперименте не удастся, возможно, никогда. Лишь в ассоциациях с общим составом, близким к стехиометрическому FeS, релаксация достаточно быстротечна для ее воспроизведения и изучения в лаборатории. В этом случае уверенность в том, что конечное состояние, достигнутое в эксперименте, соответствует равновесным фазовым отношениям в системе, подтверждается результатами "эксперимента", который осуществлен природой.

При изучении структурных модификаций пирротинов и их физических свойств необходимо учитывать их ограниченную химическую стабильность и постоянно контролировать сохранность образца. Этому требованию не уделяли должного внимания многие исследователи. По существу, есть две возможности. Можно исследовать "равновесные" структуры, для этого пригодны главным образом природные образцы сульфидов, которые формировались длительное время и в которых, очевидно, достигнуты равновесные отношения между сульфидной фазой и ее окружением и, возможно, между фрагментами собственной структуры. Можно исследовать искусственные сульфиды с заранее установленными условиями формирования. Представляют интерес обе возможности. Однако даже близкое сходство получаемых данных не должно вводить в заблуждение — это разные объекты. И в обоих случаях глубокого анализа заслуживают в первую очередь те данные, которые получены на химически устойчивых модификациях пирротинов, которые в процессе эксперимента сохраняют индивидуальность в силу либо термодинамической, либо кинетической устойчивости в условиях конкретного эксперимента. К сожалению, этот очевид-

ный критерий почти не учитывался до самого последнего времени. В связи с этим назрела необходимость критического анализа экспериментальных результатов и концепций, опубликованных во многих работах, посвященных пирротинам, особенно фазовым превращениям в них.

Авторы этой книги хотели прежде всего обратить внимание на результаты изучения механизма превращений в пирротинах, важные, как кажется, последствия этих первых результатов для понимания и корректной интерпретации фактических экспериментальных данных. В книге приводятся в основном бесспорные результаты изучения физических свойств и структурных особенностей пирротинов, которые сегодня выявить легче, чем, скажем, пять лет назад. Этому способствовало и появление новых современных методов исследования, и накопление экспериментальных данных. Значительное место отведено данным о превращениях в пирротинах, которым в последнее время уделяется значительное внимание.

Как, может быть, ни в какой другой системе, физические свойства пирротинов — огромное разнообразие сверхструктур, многочисленные аномалии магнитных и электрических свойств — тесно связаны с фазовыми отношениями в системе Fe—S, которые определяются ее термодинамикой. В то же время в наиболее интересном для этой системы температурном диапазоне роль кинетического фактора часто является определяющей, что приводит к тому, что равновесные фазовые отношения в системе изучать становится крайне сложно: 100–300 °С — это низкие температуры для твердофазовых процессов. Собственно неожиданным оказался сам факт, что при этих температурах химические превращения в пирротинах могут идти настолько интенсивно. Хотя многие вопросы фазовых отношений в системе Fe—S еще ждут окончательного решения, появившиеся в литературе первые работы по механизму и кинетике твердофазовых превращений в пирротинах позволяют (с известной степенью риска) провести критический анализ прежних результатов с учетом полученных оценок скорости химических и структурных превращений. Сегодня можно попытаться определить роль метастабильной устойчивости некоторых структурных модификаций пирротинов в экспериментах и при формировании природных ассоциаций, сделать ряд обобщений по имеющемуся экспериментальному материалу с учетом опыта, накопленного за последние годы, в том числе и в лаборатории, где работают авторы.

Главы 1, 3 и 5 написаны Г.В.Новиковым, глава 2 — В.К.Егоровым и Г.В.Новиковым, глава 4 — Г.В.Новиковым и Ю.А.Соколовым. Раздел "Справочные сведения по методам синтеза пирротинов" написал В.К.Егоров, а Приложение — Ю.А.Соколов и Г.В.Новиков. В значительной мере появлению этой книги способствовали Г.Ю.Одинец, Н.С.Ованесян, В.И.Попов, Л.В.Спавина, Н.А.Пучков, Н.И.Безмен, принимавшие участие в исследованиях пирротинов.

Глава 1

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В ПИРРОТИНОВОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ Fe-S

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОБЛАСТЬ

Для того чтобы лучше представлять себе место пирротинов в системе Fe-S и их связь с другими фазами — соседями по фазовой диаграмме, приведем общий вид $T-x$ диаграммы [2, 19, 55] для всей системы (рис. 1). Фазовые отношения при высоких температурах ($t > 320^\circ\text{C}$) уверенно определены и представляются довольно простыми. Интересующая нас "пирротиновая область" составов содержит однофазное поле, где существует пирротиновый твердый раствор Fe_{1-x}S с неизменной структурой. Считается, что уменьшение отношения металл/анион в сульфиде сопровождается лишь увеличением числа пустых катионных позиций (вакансий) в решетке, задаваемой плотнейшей гексагональной упаковкой анионов серы. Другими словами, Fe_{1-x}S — это твердый раствор вычитания [85], т.е. структура, в которой часть катионных позиций (x) пуста. Это обстоятельство оправдывает выбранный способ записи для выражения состава пирротинов — Fe_{1-x}S — в противовес иногда употреблявшейся ранее альтернативной форме FeS_{1+y} или указанию содержания железа в атомных процентах. Удивляет приспособляемость этой кристаллической структуры. Она сохраняет свою индивидуальность в очень широком диапазоне составов — из стехиометрического FeS можно удалить более 15% всех катионов, а структура сохранит устойчивость.

Высказывавшиеся предположения о наличии аномалий теплоемкости C_p и магнитной восприимчивости χ у твердого раствора Fe_{1-x}S в этой части фазовой диаграммы ($t > 320^\circ\text{C}$) впоследствии подтверждения не получили. Мы вернемся к этому вопросу при обсуждении упорядочения катионных вакансий в структуре пирротинов при низких температурах. Сейчас ясно, что по крайней мере "химически" высокотемпературная пирротиновая область фазовой диаграммы может рассматриваться как одно непрерывное поле.

Однако будем иметь в виду, что сложные низкотемпературные ($t < 320^\circ\text{C}$) фазовые отношения в этом же концентрационном диапазоне фазовой диаграммы могут оказаться связанными с неизвестными ныне тонкими свойствами структуры высокотемпературного твердого раствора. Тщательные исследования структуры Fe_{1-x}S при $t > 400^\circ\text{C}$, видимо, не проводились. Имеющиеся в литературе данные о случайном распределе-

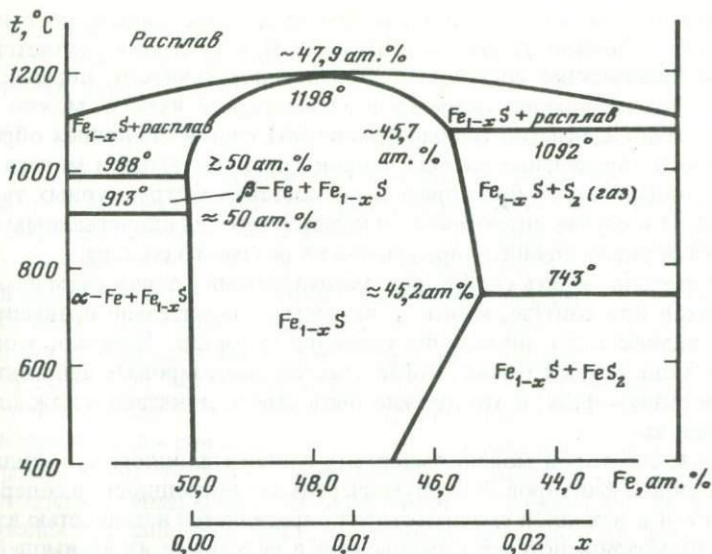


Рис. 1. Фазовые отношения в системе Fe-S, по данным [2, 19, 55]

нии вакансий в пирротинах при 320°C характеризуют "статистическую" структуру, отражают "интегральные", усредненные свойства, в то время как в данном случае можно ожидать, что и при высоких температурах в твердом растворе Fe_{1-x}S существуют корреляции в расположении вакансий в смысле ближнего порядка при отсутствии строгого чередования в пространстве упорядоченных областей с размером, близким к размеру когерентно рассеивающих областей (сотни ангстрем).

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПИРРОТИНОВ

Разнообразие свойств пирротинов при относительно узком интервале их составов (от FeS до Fe_7S_8) делает задачу точного определения состава очень важной. Эта точность определяет погрешность, с которой физические свойства могут быть отнесены к пирротину с конкретным составом. Традиционные химические методы не удовлетворяли уже авторов самых первых работ, в которых изучались физические свойства пирротинов. Недостаточна и точность современного метода локального рентгеноспектрального анализа, которая в случае твердого раствора Fe_{1-x}S соответствует неопределенности: $\Delta x \approx \pm 0,007$ ($\pm 0,2 \text{ ат.}\%$ Fe). А при изучении тонких структур прорастания, часто встречающихся в двухфазных ассоциациях пирротинов, становится существенным и другое ограничение этого метода — значительный объем зоны возбуждения электронным зондом ($1\text{--}5 \text{ мкм}$).

При изучении равновесных фазовых отношений в системе Fe-S при высоких температурах, столкнувшись с проблемой точного определения состава пирротинов, автор [2] разработал оригинальную методику с использованием параметров элементарной ячейки структуры. Относительно грубая

абсолютная химическая шкала была заменена более точной, но в известном смысле *условной физической шкалой*. Привести ее в соответствие с реальным химическим составом с сохранением точности, определяемой погрешностью измерения параметров элементарной ячейки, можно было, лишь обеспечив адекватно точный (реальный) состав эталонных образцов. Такой способ определения состава, широко практикуемый в минералогии, не раз оправдывал себя при определении состава изоструктурных твердых растворов. И в случае пирротинов он кажется сегодня единственным способом решения задачи точного определения их реального состава.

Действительно, задать состав, регламентируемый количеством исходных компонентов при синтезе, можно с точностью, значительно превышающей точность химического анализа получаемого сульфида. Конечно, этот путь пригоден лишь в тех случаях, когда удастся синтезировать действительно одну гомогенную фазу, и это должно быть строго доказано в каждом конкретном случае.

Точность, с которой можно выдержать состав эталонного сульфида, обусловлена рядом факторов. В первую очередь это погрешность в содержании компонентов в исходной смеси, которая определяется неточностью взвешивания и возможной потерей компонентов в результате их взаимодействия со стенками ампулы. При этом относительная погрешность взвешивания зависит от величины навески и может быть уменьшена путем увеличения массы образца. Увеличение общего количества синтезируемого сульфида ведет, кроме того, к уменьшению относительных потерь компонентов, связанных с их взаимодействием со стенками ампулы, так как эти потери пропорциональны площади стенок ампулы, а общее количество компонентов — объему ампулы.

Однако увеличение объема реагентов приводит к существенному увеличению времени, необходимого для получения гомогенного продукта, что, в свою очередь, может увеличить роль потерь компонентов при синтезе в результате более длительного взаимодействия со стенками ампулы. На практике количество синтезируемого сульфида колеблется в различных работах от 1 до 10 г. Для оценки возможного отклонения состава синтезируемого сульфида от задаваемого проведем простой конкретный расчет. Будем считать, что в ампуле нет свободного пространства, и поэтому количеством серы в паровой фазе можно пренебречь. При погрешности взвешивания $\pm 0,1$ мг, если потеря любого из компонентов при синтезе не превышает 0,2 мг, при суммарном весе 1 г неопределенность в составе синтезированного сульфида составит $\pm \Delta x \approx 0,0015$.

Используя эталонные синтетические образцы, автор работы [2] получил для пирротинов зависимость межплоскостного расстояния d_{102} от их состава (рис. 2, а). Выбор этого межплоскостного расстояния был продиктован удобством его определения. Рефлекс 102 в дифрактограмме пирротина — самый интенсивный для порошкового образца. Зависимость $d_{102}(x)$ была представлена этим автором в аналитическом виде:

$$d_{102}(x) = -0,0182 + 0,0767x - 0,00069x^2 \text{ (Å)}.$$

Позже эта зависимость неоднократно уточнялась. Например, в [179] для определения состава пирротинов предложена кривая, которую авторы получили, используя почти все данные работ [2, 154, 168] по зависимости

межплоскостного расстояния d_{102} от состава. При этом ими были исключены некоторые результаты, вызывавшие недоверие. Полученная в [179] зависимость имеет вид

$$y = 45,212 + 72,86(d_{102} - 2,0400) + 311,5(d_{102} - 2,0400)^2.$$

Здесь y — состав пирротина в атомных процентах Fe. Однако, как стало ясно после более детального [73] изучения концентрационной зависимости всех параметров элементарной ячейки гексагонального твердого раствора $Fe_{1-x}S$ (см. рис. 2, б, в) в интервале концентраций $0 < x < 0,12$, наиболее чувствительно к составу расстояние между базисными плоскостями $00l$. Использование параметра C^1 позволяет, таким образом, существенно повысить точность определения состава пирротина. Одновременно было отчетливо показано [73], что на кривой $d_{102}(x)$ при $x \approx 0,05$ наблюдается излом. Стало ясно, что во всех работах, где зависимость $d_{102}(x)$ описывалась одной непрерывной кривой второго порядка, неизбежно возникала ошибка в аппроксимации реальной зависимости межплоскостного расстояния d_{102} от состава. Имеющийся на действительной кривой излом [120, 179] сглаживался при аппроксимации, что приводило к некоторому искажению шкалы составов. Учитывая крайне низкую интенсивность базисных отражений в дифрактограмме пирротина, можно было бы выбрать более интенсивный рефлекс общего положения с большим l , например 104 или 114^2 , в качестве "составочувствительного" и получить для него калибровочную зависимость $d_{hkl}(x)$. Эта зависимость может быть просто вычислена по данным работы [73], правда, в этом случае точность определения состава несколько снизится по сравнению с прямым измерением межплоскостного расстояния для ряда эталонных образцов.

Следующий важный шаг был сделан в работе [24], где для двух структурных модификаций гексагонального твердого раствора $Fe_{1-x}S$ была изучена зависимость параметров элементарной ячейки не только от состава, но и от температуры.

Заключая эту краткую сводку по способам рентгенометрического определения состава пирротинов, необходимо сделать одно замечание. Любая зависимость параметр—состав, полученная на закаленных эталонных образцах, строго говоря, пригодна лишь для пирротинов, изоструктурных синтетическому гексагональному твердому раствору $Fe_{1-x}S$. Этот метод нельзя распространить на природные пирротины, если не доказать предварительно совпадения структуры анализируемого пирротина с той, какую имели эталонные образцы. Поэтому лишь как к условным можно относиться к определениям состава природных пирротинов, для которых предполагаются тонкие структурные отличия от метастабильных пирротинов, получаемых закалкой высокотемпературной структуры. И уж конечно, метод определения состава по отражению 102 не может быть использован для моноклинной структурной модификации пирротинов — в их дифрактограммах "этот рефлекс" расщеплен на четыре [37]. На практике, правда, часто [40, 155, 156, 179] используют следующий прием: переводят моноклинный пирро-

¹ Здесь и далее C — расстояние между базисными плоскостями базовой ячейки $NiAs$, для сверхструктурных модификаций пирротинов — размер элементарной ячейки вдоль гексагональной оси $c = NC$.

² Везде, если специально не оговаривается, индекс приводится для базовой ячейки $NiAs$.

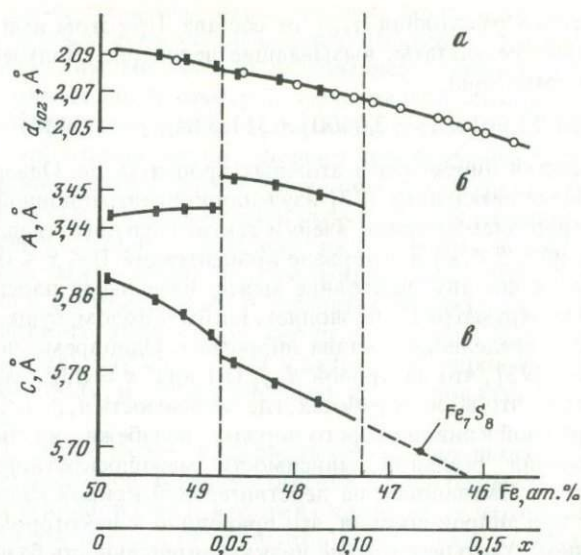


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки и межплоскостного расстояния d_{102} от состава твердого раствора Fe_{1-x}S [54, 73]. Вертикальные пунктирные линии — границы смены типа структуры

тин в высокотемпературную гексагональную модификацию (при этом необходимо быть уверенным в том, что исходная фаза (или фазы) не потеряли исходного состава) и после закалки определяют для нее межплоскостное расстояние d_{102} . Более надежным и прямым способом в этом случае было бы, конечно, использование параметра C . К сожалению, для определения зависимости $C(x)$ для моноклинной модификации просто получить ряд эталонных образцов (хотя бы два крайних состава) с точно известным составом. Поэтому для моноклинного пирротина вопрос о концентрационном интервале его существования остается до сих пор открытым.

Уместно здесь задаться вопросом — а для чего вообще нужно знать состав пирротинов с высокой точностью? Может быть, достаточно просто иметь инструмент, позволяющий уверенно различать два пирротина различного состава? Действительно, использование предлагаемой единой зависимости $C(x)$ для всех структурных модификаций, даже если эта шкала неточна (пусть это будет условная шкала), позволило бы решать основные проблемы, касающиеся фазовых отношений в системе $\text{Fe}-\text{S}$. Сильная зависимость параметра C от состава синтетического твердого раствора Fe_{1-x}S наводит на мысль, что и для других возможных структурных модификаций, в том числе для моноклинного пирротина (состав которого в природных образцах, по-видимому, постоянен — Fe_7S_8), эта зависимость может совпадать или быть достаточно близкой к определенной для гексагонального твердого раствора. Поставив на рис. 2, в в координатах $C(x)$ точку, отвечающую моноклинному Fe_7S_8 ($c \approx 22,790 \text{ \AA}$; $C_{\text{NiAs}} = 5,6975 \text{ \AA}$), мы убеждаемся, что она неплохо ложится на экстраполированную кривую $C(x)$ для гексагонального твердого раствора. Близкое родство структур Fe_7S_8 и гексагонального Fe_{1-x}S (объясняемое сходством химических

связей), по-видимому, приводит к совпадению зависимости $C(x)$ для этих двух контрастных структурных модификаций. И все-таки следует с осторожностью относиться к наблюдаемому совпадению, помня, что определенная для гексагональной структуры зависимость $C(x)$ может быть использована для моноклинного Fe_{1-x}S лишь условно.

Так или иначе для определения "химических" разновидностей пирротинных фаз использование параметра C , чувствительного к составу, открывает новые возможности для диагностики пирротинов, в чем позже мы сможем убедиться при обсуждении природных пирротинных ассоциаций.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ

Фазовые отношения в пирротиновой части $T-x$ диаграммы при температурах ниже 300°C резко усложняются. До сих пор они остаются во многих отношениях загадочными. При $t \approx 320^\circ\text{C}$ параметры элементарной ячейки структуры пирротинового твердого раствора претерпевают незначительный по величине скачок (β -превращение), причем тип кристаллической структуры в целом сохраняется. Одновременно³ бывший парамагнитным выше 320°C твердый раствор сульфида железа становится магнитно-упорядоченным. Косвенные обменные взаимодействия $\text{Fe}^{2+}-\text{S}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ между ионами железа приводят к образованию антиферромагнитной структуры. Интересно, что температура Нееля, как следует из большинства работ, постоянна во всем интервале существования твердого раствора — это одно из удивительных свойств пирротинов, еще не получившее объяснения.

При температурах ниже 320°C не проявлявшиеся при высоких температурах структурные вакансии, очевидно, начинают играть важную роль в формировании кристаллической структуры. Отчетливо выраженная тенденция к упорядоченному их расположению приводит к образованию самых различных сверхструктур. Видимо, одной из причин появления сложных упорядоченных структур является взаимодействие между вакансиями. Существенным может оказаться и другой фактор — проявление магнитных взаимодействий, хотя в сравнении с кулоновскими межатомными силами этот второй фактор, связанный с более слабыми взаимодействиями, казалось бы, должен играть подчиненную роль.

Некоторые авторы вообще скептически относятся к возможности существования гомогенных нестехиометрических соединений в широком концентрационном интервале и склоняются к мнению, что в таких случаях равновесные фазовые диаграммы, скорее, содержат ряд промежуточных квазидискретных соединений (микрофаз). При этом допускается, что при высоких температурах действительно может существовать непрерывная фаза с хаотическим распределением дефектов (в нашем случае — вакансий), что обусловлено увеличивающимся вкладом энтропийного члена. В книге [17] рассматривается несколько примеров такого поведения сульфидов и окислов.

Для пирротина, чтобы оценить роль взаимодействия между катионными

³ Для температуры β -превращения (T_β) в литературе приводятся различные значения — от 308 до 320°C [87]. Зависимость T_β от состава практически не проявляется. Исключение составляет моноклинный пирротин Fe_7S_8 .

вакансиями, были проведены прямые расчеты вклада в свободную энергию, обусловленного электростатическим взаимодействием вакансий [62], и показано, что это взаимодействие может действительно приводить к упорядоченной структуре.

Однако К.Ф. Лотгеринг [20], например, считал, что для Fe_7S_8 магнитное упорядочение спинов энергетически значительно важнее, чем просто выигрыш от упорядоченного расположения вакансий. Он исходил из сравнения двух температур — антиферромагнитного упорядочения ($320^\circ C$) и перехода порядок — беспорядок для вакансий ($\approx 300^\circ C$).

Во всяком случае, экспериментально установлено, что в пирротинах с относительно высокой концентрацией вакансий ($x \geq 0,1$) часто наблюдаются структуры с правильным чередованием полностью заполненных катионных слоев и "дефектных" — содержащих вакансии. При этом расположение вакансий в дефектных слоях, в свою очередь, таково, что могут образовываться правильные сетки, "узор" которых зависит как от концентрации вакансий, так и от условий формирования пирротина, в основном от характера изменения температуры во времени. Кинетика при формировании сверхструктур в пирротинах при низких температурах, видимо, выступает на первый план, и определенность в интерпретации многочисленных данных по равновесным фазовым отношениям и свойствам разновидностей пирротинов, образующихся в низкотемпературной области фазовой диаграммы, резко падает. Становится почти невозможно определить, какие факты следует отнести к проявлению равновесных фазовых отношений, а какие обусловлены чисто кинетическими причинами поведения сульфидов железа при их взаимных превращениях и формировании индивидуальных фаз.

В первую очередь мы попытаемся выделить и суммировать данные, касающиеся чисто "химических" отношений между пирротиновыми фазами.

Еще в первом обзоре [174], где обсуждались фазовые отношения в пирротиновой области системы $Fe-S$, была приведена схема, на которой отражены почти все имеющиеся на сегодняшний день достоверные сведения о равновесных "химических" фазовых отношениях. Заметим, что некоторые оригинальные работы [80, 88, 161], посвященные фазовым отношениям при низких температурах, содержали серьезные неточности, а порой — и просто ошибочные утверждения и концепции (например, [60, 61]).

На фазовой диаграмме системы $Fe-S$ (рис. 3) есть две фазы, равновесный характер которых не вызывает сомнения. Эти фазы — троилит FeS и моноклинный пирротин Fe_7S_8 — являются дальтонидами, т.е. химическими соединениями со стехиометрическим составом. К первой из них примыкает двухфазная область, где с троилитом равновесно сосуществует гексагональный пирротин $Fe_{1-x}S$, причем его состав зависит от температуры. Эта зависимость могла бы оказаться прекрасным геотермометром для температурного интервала $0-140^\circ C$, если бы ассоциация $FeS + Fe_{1-x}S$ сохранялась в природе в том виде, в каком она была изначально сформирована. Заодно это дало бы ценнейшие сведения об активности легучего компонента — серы на стадии образования этой ассоциации, и аппарат равновесной термодинамики мог быть совершенно обоснованно использован при интерпретации природных процессов, в частности при самых интересных ситуациях формирования сульфидных месторождений.

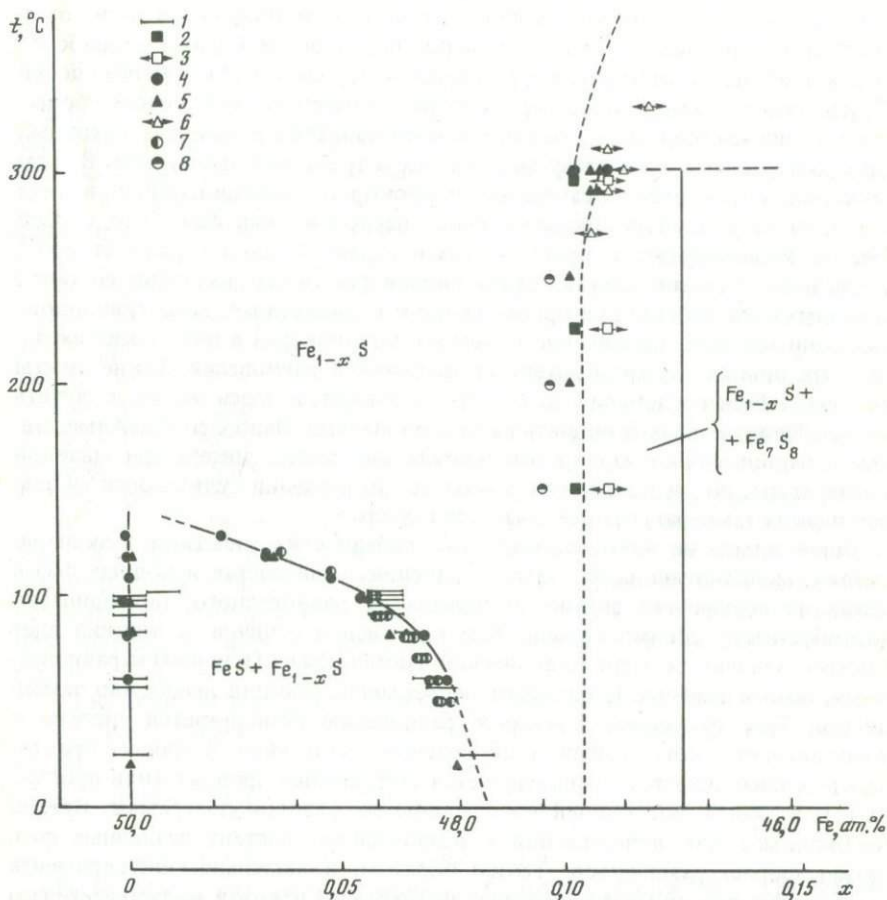


Рис. 3. Две двухфазные области на фазовой диаграмме системы Fe-S
 1-3 — по данным [54]; 4 — [156]; 5, 6 — [155]; 7 — [178]; 8 — [179]

Однако ассоциация $\text{FeS} + \text{Fe}_{1-x}\text{S}$ не сохраняется в первозданном виде не только в геологическом масштабе времени, но и в условиях лабораторного эксперимента. Изучающие эту систему исследователи используют ее как удобную модель для лабораторного воспроизведения типичных процессов твердофазовых химических превращений [36, 136].

Изучение фазовых отношений (путем получения равновесных фаз и ассоциаций) длительной выдержкой в заданных условиях исходных смесей получило широкое распространение в тех случаях, когда скорости химических превращений достаточно высоки и в эксперименте можно надеяться на достижение равновесия за приемлемое время. Такой подход был использован и при изучении фазовых отношений в пирротиновой области бинарной системы Fe-S [2, 27, 40, 155, 156, 179]. В этих работах уравновешенные в результате длительной выдержки при заданной температуре пирротиновые ассоциации резко охлаждались — закалялись и продукты закалки анализировались при комнатной температуре.

Существует несколько подходов к выбору исходных фаз в таких опытах. Первый из них — по исчезновению неравновесной фазы — наиболее эффективен вдали от границы устойчивости исходной фазы и менее удобен вблизи такой границы из-за возможного чрезмерного замедления процессов распада. Второй метод состоит в использовании в качестве исходных двух контрастных по составу фаз, взятых в требуемой пропорции. В этом случае могут достигаться самые высокие скорости реакций, однако велика опасность образования промежуточных неравновесных фаз. Этот способ обычно комбинируют с приемом, именуемым "подход с двух сторон", когда в двух опытах состав образующихся фаз (из-за различных составов исходных) изменяется при приближении к равновесному в противоположных направлениях. Совпадение конечных составов фаз в двух таких параллельных опытах служит критерием достижения равновесия. Такие опыты вызывают больше доверия, хотя, строго говоря, и здесь можно получить метастабильные фазы и принять их за равновесные. Наиболее надежные данные о равновесных фазовых отношениях дает метод синтеза при заданной температуре, но он достаточно сложен и при изучении сульфидных систем при низких температурах используется нечасто.

Остановимся на некоторых общих особенностях кинетики в экспериментах, моделирующих фазовые отношения. Если состав исходных фаз в таких экспериментах сильно отличается от равновесного, термодинамический стимул обычно больше, чем при малом отличии, и реакция идет быстрее. Однако по мере приближения состава фазы (или фаз) к равновесному, если изменение происходит непрерывно, реакция неизбежно замедляется. Тем, насколько близко к равновесию приближается система к тому моменту, когда стимул становится недостаточным и процесс практически останавливается, и определяется получаемый продукт (или продукты) и точность восстановления границы на фазовой диаграмме. Время, необходимое для приближения к равновесному составу различных фаз, может сильно различаться. Таким образом, в модельном эксперименте существуют два признака, которые необходимо иметь в виду: насколько *быстро* и насколько *близко* приходят фазы к равновесному состоянию. Который из двух признаков является определяющим для достижения полного равновесия, зависит от конкретной системы. Необходимо учитывать также возможность образования промежуточных продуктов, которые могут оказаться значительно более инертными, чем исходные фазы. Словом, *механизм* реакций, реализующий равновесные фазовые отношения, предопределяет возможность (или невозможность) моделирования равновесных отношений, и без знания основных черт этого механизма часто нельзя быть уверенным в равновесном характере полученных продуктов. Быстрая первая стадия в системе может оказаться не единственной в движении системы к равновесию, что не всегда принимается во внимание в работах при "эмпирическом" подходе к задаче на равновесия. Все изложенное важно учитывать при работе с системой Fe-S.

В области $\text{FeS} + \text{Fe}_{1-x}\text{S}$ выбор исходных фаз не имеет большого значения, так как скорость химических реакций достаточно высока, но при аналогичных экспериментах в области фазовой диаграммы, примыкающей к Fe_7S_8 , выбор исходных смесей играет важную роль.

В литературе известно несколько попыток [2, 27, 36, 40, 136, 144, 155, 156, 178] установить границы двухфазной области FeS + Fe_{1-x}S в координатах T-x. В большинстве случаев для определения состава гексагонального пирротина, сосуществующего с троилитом в интервале 50–150 °С, использовалась зависимость состав-параметр (d_{102}), определенная в работе [2] или уточненная в [168, 179]. В работе [178] при определении границы этой двухфазной области закаленные метастабильные твердые растворы Fe_{1-x}S различного состава ($0,016 \leq x \leq 0,053$) выдерживались длительное время (от 7 до 114 сут) при температурах 50–120 °С. Продукты опытов содержали двухфазные ассоциации – троилит FeS и гексагональный пирротин. Относительное количество этих двух фаз и состав одной из них (гексагонального Fe_{1-x}S) зависели от температуры. Точность полученных координат границ двухфазной области, обусловленная используемым методом определения состава, проявляется в наблюдаемом разбросе точек на приведенном фрагменте фазовой диаграммы (см. рис. 3). Авторы оценивают точность определения состава гексагонального пирротина величиной $\pm 0,05$ ат. % Fe, что соответствует неопределенности в индексе x формулы Fe_{1-x}S – $\Delta x = \pm 0,001$. Точность определения состава троилита в продуктах опытов была иногда несколько ниже из-за малого его количества в наиболее низкотемпературных ассоциациях. В пределах погрешности определения троилит во всех ассоциациях имел постоянный стехиометрический состав – FeS.

В работе приведена формула, аппроксимирующая зависимость равновесного сосуществующего с троилитом гексагонального пирротина от температуры:

$$(c - 48,00) = 9,4 \pm 0,4 - (3,6 \pm 0,2 \cdot 10^3)/T,$$

где c – содержание Fe, ат.%; T – температура, К.

Несколько позже была опубликована другая работа [40], где тем же методом были определены координаты этой двухфазной области. Она была поставлена несколько шире, в качестве исходных образцов, подвергавшихся "уравновешиванию", были использованы метастабильные пирротины различного состава и их двухфазные ассоциации. В этой работе автор обращает внимание и на некоторые особенности протекания химической реакции в твердой фазе. Например, он отмечает, что при выдержке двухфазной ассоциации с суммарным составом, соответствующим однофазной области фазовой диаграммы (выше α -кривой), каждая из исходных фаз в ассоциации изменяет свой состав со временем и стремится к общему для обеих фаз конечному составу. Впервые в литературе указывается на относительно быстрый распад твердого раствора сульфида даже при комнатной температуре. Это было обнаружено по изменению образцов, длительное время хранившихся в сухой атмосфере эксикатора. В работе приведены данные, позволяющие качественно оценить масштаб скорости процессов распада. Правда, попыток исследовать механизм и кинетику твердофазовых химических процессов предпринято не было.

В оценке точности полученных границ двухфазной области авторы [40] более пессимистичны, чем в работе [178]. Они также считают, что

троилит стехиометричен во всем исследованном ими диапазоне температур (57–102 °C), однако свою погрешность в определении состава троилита полагают равной $\pm 0,2$ ат. % Fe ($\Delta x = \pm 0,004$). Сравнивая найденное положение границы области со стороны поля гексагонального пирротина с данными работы [178], автор отмечает сдвиг своей кривой в сторону больших x на величину $\sim 0,25$ ат. % Fe ($\Delta x \approx 0,005$), но склонен считать, что это различие не превышает предела погрешности определения, тем самым неявно ставя под сомнение оценку погрешности ($\pm 0,05$ ат. % Fe, или $\Delta x = \pm 0,001$) определения состава в работе [178].

Не так давно эта область на фазовой диаграмме была изучена еще раз [155, 156], причем на этот раз равновесные двухфазные ассоциации троилит (*Tr*) + пирротин (*Po*) были получены в результате перекристаллизации в гидротермальных условиях. В этих работах получены (см. рис. 3) практически те же результаты, что и ранее. Авторы встретились в некоторых опытах с не отмечавшейся прежде ситуацией: в закаленных продуктах опытов иногда обнаруживались три фазы, а не две — троилит и два различных пирротина. Объяснение было получено в работе [136], посвященной кинетике превращений в закаленных пирротиновых ассоциациях при комнатной температуре.

Выделим здесь вопрос о составе троилита в этих ассоциациях. По данным всех рассмотренных работ, троилит в двухфазных ассоциациях во всем изученном диапазоне температур проявляется как фаза постоянного состава. Точность, на которой можно настаивать, утверждая строго стехиометрическое отношение металл/сера = 1/1 в троилите FeS, определяется, с одной стороны, точностью приготовления стехиометрического "эталонного" сульфида в работах, где определялась зависимость параметров элементарной ячейки от состава, с другой — общей точностью принятой методики определения реального состава по кривой состав-параметр (d_{102}). Само по себе последнее обстоятельство ограничивает принципиально возможную точность определения состава троилита величиной $\pm \Delta x = 0,001-0,002$ даже при условии самой тщательной работы с учетом всех необходимых предосторожностей. Однако возможно существенное повышение точности (до $\Delta x \approx \pm 0,0004$), если использовать для определения состава другую зависимость — $C(x)$. Методические сложности оценки параметра C элементарной ячейки, связанные с необходимостью работать с менее интенсивными рефлексами дифрактограммы, сегодня преодолеть несложно.

Задача повышения точности определения состава актуальна не только потому, что важно знать реальный состав троилита и его зависимость от температуры "уравновешивания" ассоциации. Вид равновесной фазовой диаграммы в непосредственной близости ($0 \leq x \leq 0,01$) от границы FeS при $t = 140-200$ °C до сих пор не ясен. При решении этой задачи неизбежно встанет вопрос об определении состава троилита с максимальной возможной точностью. Дело в том, что в "стехиометрическом" FeS в ряде работ обнаружены аномалии физических свойств, которые у различных авторов имеют отличающиеся особенности, и в какой мере эти аномалии отражают свойства равновесной фазовой диаграммы, в какой — связаны с превращениями в метастабильной фазе, а в какой — обусловлены малыми отклонениями состава исследованных образцов от

строгой стехиометрии, еще предстоит выяснить. Подробнее имеющиеся результаты и их анализ рассмотрены в гл. 5.

В работе [134] двухфазная область троилит + гексагональный пирротин была исследована *in situ* методами порошковой дифрактометрии и ядерного гамма-резонанса (ЯГР). В ней были полностью исключены неопределенности, связанные с возможными изменениями структуры и состава (а они действительно были обнаружены в работе) при закалке равновесных ассоциаций. В данном случае не было необходимости в такой закалке, ассоциации изучались при температуре, при которой они "уравновешивались". Правда, авторам пришлось решить задачу определения состава по "высокотемпературным" параметрам структуры твердого раствора $Fe_{1-x}S$, которая и была предварительно выполнена [24]. К экспериментам *in situ* мы вернемся в гл. 4 при обсуждении механизма и кинетики превращений в пирротинах. Что касается собственно границы двухфазной области на равновесной фазовой диаграмме, то эти эксперименты подтвердили результаты более ранних работ.

Пожалуй, полноты ради стоит отметить, что и резервы повышения точности определения состава пирротинов по рентгеновскому рефлексу 102 в работах [2, 40, 178] не были исчерпаны. Это доказывают результаты работы [27], где фазовые отношения в этой же части фазовой диаграммы изучались с использованием рефлексов двух типов. Схема эксперимента была традиционной. Исходный неравновесный фазовый ансамбль $FeS + Fe_{1-x}S$ или метастабильный сульфид $Fe_{1-x}S$ нужного состава выдерживался при заданной температуре T_p в течение 24 ч, затем полученная ассоциация резко охлаждалась до комнатной температуры (скорость охлаждения 10 град/с). Сразу после закалки проводилась съемка в интервалах $25-26^\circ$ или $37-39^\circ \theta$ (излучение $Co_{K\alpha}$). После измерений образец вновь помещался в печь и выдерживался 24 ч при следующей температуре. Все эксперименты были проведены на двух образцах, имевших одинаковый исходный состав $Fe_{0,984}S$. Один образец обычный, с хаотическим распределением ориентации частиц, другой с текстурой типа *OOI*.

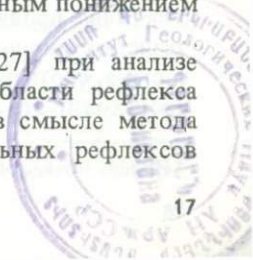
Дифрактограммы продуктов закалки во всех случаях (при $t_p \leq 133^\circ C$) содержали в указанных интервалах углов два рефлекса: один принадлежал троилиту, другой — пирротину (рис. 4, излучение $Co_{K\alpha}$).

Угловое положение рефлексов пирротина в двух выбранных интервалах (и, следовательно, его состав) в закаленных ассоциациях зависело только от "температуры уравнивания" t_p и не зависело от того, использовался в опыте исходный гомогенный пирротин или двухфазный образец после предшествующих экспериментов (идея подхода "с различных сторон").

Относительная интенсивность рефлексов троилита на дифрактограммах закономерно возрастает по мере понижения t_p . Это хорошо согласуется с уменьшением количества пирротина в ассоциациях, закаленных с более низких температур, и прямо связано с одновременным понижением концентрации железа в пирротиновой фазе.

Для получения максимальной точности в работе [27] при анализе дифрактограмм ассоциаций $Tr + Po$, полученных в области рефлекса 102 пирротина, применялась процедура оптимальной (в смысле метода наименьших квадратов) аппроксимации экспериментальных рефлексов [37] (см. Приложение).

6064



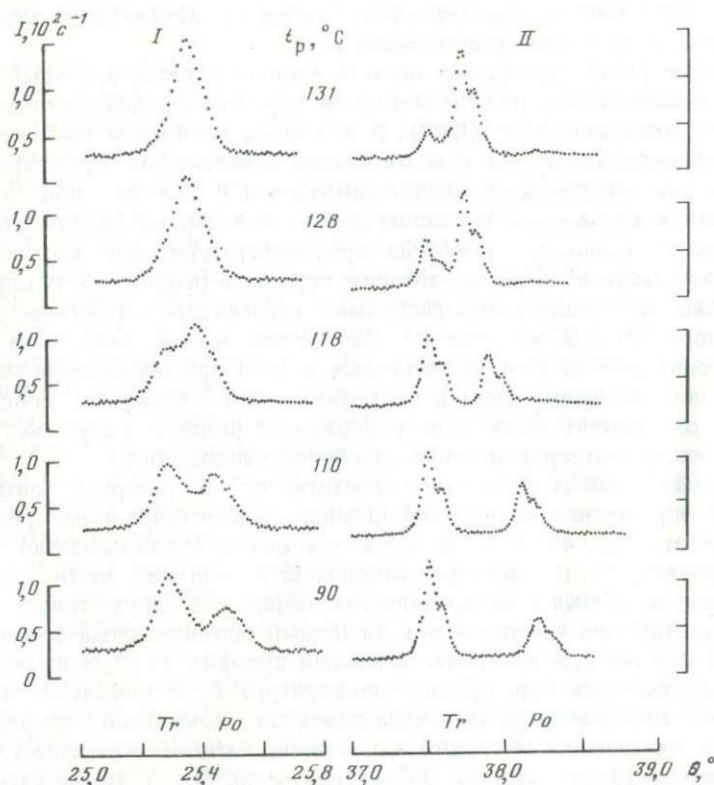


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм двухфазных ассоциаций троилит (Tr) + пирротин (Po), полученных при распаде $Fe_{0,984}S$ при различных температурах t_p

I — область рефлекса 102 (обычный порошковый образец); II — рефлекс 004, текстура типа OOI

Применение аппроксимаций повысило точность определения угловых положений рефлексов двух близких по составу фаз ($\Delta\theta = \pm 0,003^\circ$), сведя, по существу, погрешность в определении углового положения линий K_{α_1} и K_{α_2} к погрешности в задании начального углового положения при съемке дифрактограмм. Результаты представлены на рис. 5, а в виде зависимости состава пирротина (по рефлексу d_{102}) и троилита (по рефлексу d_{114}^4) от t_p .

Однако значительно большие возможности для детального анализа ассоциаций дает в данном случае использование базисных рефлексов. На рис. 5, б приведены результаты таких исследований, полученные с использованием текстур типа OOI . Дело здесь не только в повышении точности определения состава. В экспериментах с текстурами совершенно отчетливо проявляется изменение структурной модификации в высокожелезистых пирротинах — параметр C скачком изменяется при достижении состава, соответствующего величине $x \approx 0,05$. Однако оставалось неясным, происходит это после охлаждения ассоциаций $FeS + Fe_{1-x}S$, полученных

⁴ Индекс приведен для троилитовой сверхструктуры 2A-2C.

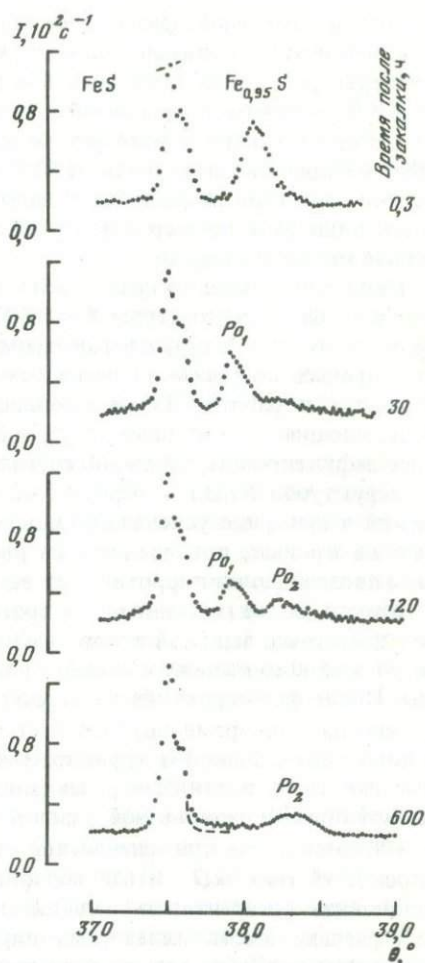
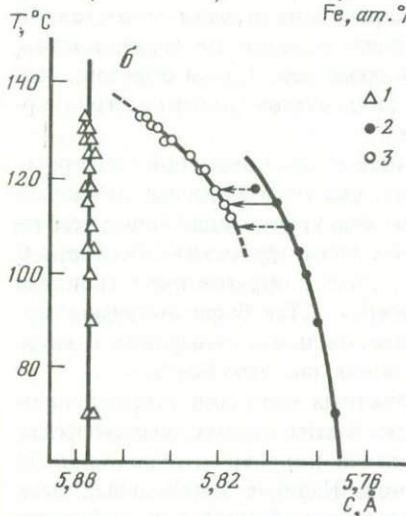
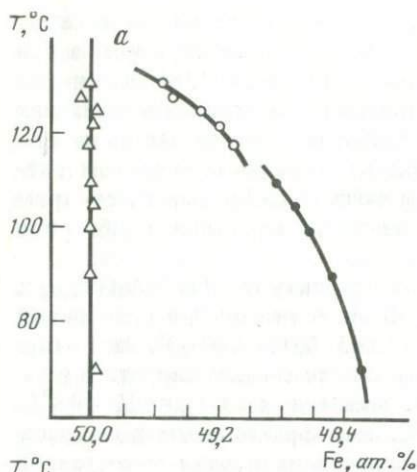


Рис. 5. Состав троилита и пирротина в закаленных двухфазных ассоциациях, уравновешенных при различных температурах; состав определялся по межплоскостному расстоянию 102 (а); межплоскостное расстояние 004 для троилита и пирротина (б)

1 — троилит; 2 — пирротин сразу после закалки; 3 — пирротин спустя 1 ч

Рис. 6. Изменения в двухфазной ассоциации $\text{FeS} + \text{Fe}_{0,95}\text{S}$ при комнатной температуре. Ассоциация получена длительной выдержкой $\text{Fe}_{0,984}\text{S}$ при 115°C и быстро охлаждена (закалка в воду)

при $t_p \geq 110^\circ\text{C}$, или непосредственно при t_p , при которой эта равновесная ассоциация формируется.

Наблюдаемый на кривых рис. 5 разрыв при $t_p \approx 110^\circ\text{C}$, отчетливо проявляющийся при достигнутой точности эксперимента, требовал объяснений. В данном случае этот разрыв не отражает дополнительных особенностей фазовой диаграммы, что было показано позже экспериментом *in situ*. Очевидно, что кривые, аналогичные приведенным на рис. 5, только в том случае совпадают с фазовой границей, если в процессе закалки и после нее,

во время измерений, фазы не меняются. Детальное исследование закаленных ассоциаций показало, однако, что в данном случае (при комнатной температуре!) в них протекают два различных процесса [136]. За кинетикой и характером превращений в метастабильных закаленных ассоциациях $Tu-Po$ при комнатной температуре качественно можно проследить на примере ассоциации, закаленной от 115°C (рис. 6). Хотя позже механизм и кинетика процессов распада будут изложены очень подробно, мы рассмотрим здесь один этот пример как предостережение от вероятной ошибки при работе методом закалки.

Пирротин, имевший сразу после закалки структуру типа $NiAs(Fe_{0,95}S)$, см. рис. 6) с параметром $C = 5,807 \pm 0,002 \text{ \AA}$, в течение 1 ч приобретает троилитовую структуру с параметром $c = 11,643 \pm 0,004 \text{ \AA} (Po_1)^5$. Этот первый процесс не связан с изменением химического состава пирротина и наблюдался в работе [27] в ассоциациях, закаленных от $t_p = 110-118^\circ\text{C}$. В ассоциациях, закаленных от $t_p \geq 120^\circ\text{C}$, на дифрактограммах не удавалось зафиксировать начальное состояние пирротиновой фазы (в состоянии со структурой $NiAs$) — через 1,5–2 мин после закалки эта стадия превращений в сульфиде успевала полностью завершиться. Таким образом, разрыв на кривых, приведенных на рис. 5, объясняется быстрым структурным превращением пирротина при закалке.

Второй, более медленный, но протекающий и при комнатной температуре с достаточно высокой скоростью процесс с участием обеих фаз наблюдался во всех ассоциациях и связан с "химическим уравниванием" системы. После формирования на первой стадии фазы пирротина с большим C (а иногда одновременно) начинается ее распад с образованием троилита и пирротина с большим дефицитом железа (Po_2). Так были получены первые данные о механизме релаксации метастабильных сульфидов в двухфазной области равновесной фазовой диаграммы системы $Fe-S$.

Интересно, что применение текстурированных образцов с выделением плоскостей типа $hk0$ и $00l$ позволило уже в этих первых экспериментах установить когерентность решеток троилита и пирротина, образующихся при распаде высокожелезистых пирротинов. Наличие интенсивных всех "одноименных" (не только базисных) рефлексов обеих фаз на дифрактограммах продуктов распада прямо указывает на то, что все кристаллографические оси продуктов реакции наследуют ориентацию осей материнской фазы.

Результаты работы [136] впервые отчетливо доказали необходимость изучения фазовых отношений в данной системе непосредственно при температурах превращений, *in situ*.

Фазовые отношения вблизи Fe_7S_8

В низкотемпературной области фазовой диаграммы системы $Fe-S$ есть вторая двухфазная область, примыкающая к другому дальтонику Fe_7S_8 . Эта область исследовалась в основном теми же авторами, что и область вблизи FeS (см. рис. 3).

⁵ Для троилитовой сверхструктуры $c = 2C$ (см. гл. 2).

При изучении фазовых отношений вблизи Fe_7S_8 в качестве исходных, кроме метастабильных синтетических сульфидов, часто использовались двухфазные ассоциации $\text{Fe}_{1-x}\text{S} + \text{FeS}_2$. Это было вызвано желанием авторов дать возможность образующимся равновесным фазам подойти к равновесному составу "с различных сторон". Правда, в этих работах не был сформулирован, хотя бы и предположительно, механизм формирования равновесных фаз при различных вариантах исходных ассоциаций. Это были чисто эмпирические попытки разнообразить пути химических процессов в надежде угадать более оптимальные в смысле кинетики, приводящие к формированию равновесных отношений между фазами. В этой области фазовой диаграммы скорости химических реакций оказались значительно более низкими, чем в области, рассмотренной выше. Это ставило перед исследователями серьезные дополнительные проблемы. Необходимо было обеспечить сохранение суммарного состава в системе ("закрыть" систему) при длительности опытов в месяцы и даже годы.

С целью иметь закрытую систему в работах [40, 179] все эксперименты проводились в стеклянных капиллярах, которые перед опытом откачивались и запаивались. Замечено, что скорость уравнивания существенно повышалась при прессовании исходных смесей. Как правило, исходными образцами в экспериментах служили столбики, полученные прессованием перетертых под ацетоном смесей. Однако более существенного ускорения процессов химического уравнивания, видимо, можно было добиться оптимальным выбором химического и фазового состава исходных смесей. Известно, в частности, что пирит относится к химически малоактивным, труднореагирующим фазам.

Правда, закономерное ускорение химических реакций при повышении температуры склоняет к выводу, что при $t \gtrsim 200^\circ\text{C}$ действительно были реализованы фазовые отношения, близкие к равновесным. Например, в работе [179] отмечается, что при 250°C продукты опытов, в которых исходными были закаленные синтетические пирротины Fe_{1-x}S , практически переставали изменяться уже через несколько дней, а при температуре 150°C заметные изменения наблюдались и после годовой выдержки. При промежуточных температурах после выдержки в полгода-год изменения в продуктах опытов практически прекращались. Как и следовало ожидать, скорость реакций при одной и той же температуре зависела от состава исходного Fe_{1-x}S . Сходство же составов получаемых фаз в самых длительных опытах с разным составом исходных фаз убеждает в том, что результаты отражают характер равновесных фазовых отношений в системе.

Ранее уже отмечалось, что состав фаз в продуктах опытов в этой области фазовой диаграммы определять значительно труднее, чем в ассоциациях с троилитом. Когда в смеси присутствует моноклинная модификация твердого раствора Fe_{1-x}S , определять угловое положение рефлекса 102 гексагональной фазы становится почти невозможно. Этот рефлекс оказывается "наложенным" на "расщепленный" рефлекс моноклинной фазы. Чтобы преодолеть эту трудность, авторы использовали кратковременный нагрев продуктов опытов до 325° для перевода моноклинной разновидности пирротина в гексагональную с последующей закалкой образовавшейся гексагональной фазы. Этот прием в принципе решал всю проблему.

После такой процедуры в диапазоне углов, соответствующем рефлекс-

су 102 гексагонального пирротина, отчетливо различались два рефлекса: первый — принадлежащий гексагональной фазе, содержащейся в "уравновешенной" ассоциации до нагрева до 325°С, и второй — рефлекс гексагональной фазы, образовавшейся из моноклинной. Состав второй фазы присваивался той моноклинной фазе, которая ранее была сформирована в длительном опыте на равновесие.

Несмотря на большую выдержку, в экспериментах на равновесие в данной области фазовой диаграммы авторы обычно получали в дифрактограммах продуктов уширенные рефлексы, что характеризует фазы в анализируемых продуктах как несовершенные, по-видимому в значительной мере гетерогенные. Становились ли они такими во время последующих "вспомогательных" процедур (нагрев до 325°С и закалка) или были недостаточно сформированы во время образования при длительной (до 50—100 сут) выдержке при заданной температуре? Это установить невозможно, хотя работы содержат детальное описание эксперимента, включая все вспомогательные процедуры. При работе с пирротинами издержки эксперимента с закалкой вновь оказываются весьма существенными.

Приведем некоторые существенные подробности этих экспериментов. В работе [179] изучались продукты длительной выдержки (самый длительный эксперимент был проведен при 150°С и продолжался 577 дней) при температурах от 150 до 308°С метастабильных твердых растворов $Fe_{1-x}S$ или ассоциаций $Fe_{1-x}S + FeS_2$. Исходный суммарный состав соответствовал части фазовой диаграммы вблизи Fe_7S_8 (от 46,90 до 46,44 ат.% Fe, $x = 0,117$ и $0,133$ соответственно). Продукты опытов анализировались методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, причем все внимание было традиционно направлено на фрагмент дифрактограммы с отражением 102. Состав фазы, имеющей гексагональную структуру, определялся по параметру d_{102} . Когда в дифрактограммах продуктов опытов появлялось "расщепление" этого рефлекса, это служило признаком появления пирротина с моноклинной структурой. Состав этой появляющейся фазы определялся после перевода ее в гексагональную модификацию нагревом до 325°С на 1—1,5 мин. Считалось, что химический состав фаз в продуктах опытов за это короткое время измениться не успевал, а фазовое превращение моноклинного пирротина в гексагональный завершалось. Предполагалось также, что при последующей закалке образовавшийся гексагональный пирротин сохранял структуру и для него справедлива несколько модифицированная авторами зависимость параметра d_{102} от состава.

Полученные результаты суммированы на схематической диаграмме (см. рис. 3). Левее вертикальной пунктирной линии — однофазная область гексагонального твердого раствора $Fe_{1-x}S$ (гексагональный пирротин). Правее этой линии — двухфазная область, где равновесно сосуществуют две структурные модификации пирротина — гексагональная с постоянным, практически не зависящим от температуры составом 47,45 ат.% Fe ($Fe_{0,903}S$), и моноклинная, состав которой в этой работе точно оценить не удалось. Приведенные на схеме точки отражают состав гексагональной фазы, полученной в различных опытах. Авторы высказали предположение, что моноклинная фаза вообще может быть метастабильной. По-видимому, в условиях их экспериментов часто это так и было. В работе [40] есть пря-

мое доказательство нестабильности этой фазы выше 290°C — она распадается на гексагональный пирротин состава $\sim \text{Fe}_{0,903}\text{S}$ и пирит. Возможно, что и при более низких температурах образующаяся в условиях опытов работы [179] моноклинная модификация пирротина не успевала сформироваться "до конца", хотя и находилась в температурном диапазоне устойчивости. В таком случае легко допустить, что даже при незначительном отклонении от равновесного состава или при несовершенстве кристаллической структуры (например, частичном разупорядочении вакансий; см. гл. 2) свойства этой фазы, в том числе устойчивость, значительно отличаются от свойств хорошо известного и часто встречающегося в природе моноклинного пирротина Fe_7S_8 — может быть, "самой стабильной" фазы из всех природных разновидностей пирротинив.

В аналогичной по постановке задачи работе [40] были получены сходные данные о фазовых отношениях в этой части фазовой диаграммы. Авторы обеих работ сталкивались с одинаковыми трудностями. В первую очередь это неизвестный масштаб скоростей химических реакций в "уравновешиваемых" системах. Факт окончания видимых изменений после некоторой выдержки был основным критерием достижения равновесия. Неслучайно обе работы изобилуют техническими подробностями и содержат признания авторов в неоднозначности некоторых делаемых ими заключений. Ситуация усугубляется тем, что метод определения составов фаз в ассоциациях гексагональный Fe_{1-x}S + моноклинный $\text{Fe}_{1-x_2}\text{S}$, основанный на анализе фрагмента дифрактограммы, содержащего область рефлекса 102, малоприменим для точных оценок состава даже в хорошо сформированных, равновесных ассоциациях, какими являются природные ассоциации. А получаемые в конце опытов ассоциации чаще всего, видимо, не содержали действительно равновесных, хорошо сформированных фаз. Параметры кристаллической структуры этих фаз могли плохо отражать их состав. Приведенные в работе [40] фрагменты дифрактограмм содержат, как правило, существенно уширенные рефлексы, что, скорее всего, свидетельствует не о методической слабости работы (например, о недостаточном качестве юстировки дифрактометра или о неоптимальной геометрии съемки), а о существенной гетерогенности фаз.

Возможно, постановка экспериментов *in situ* в этой области фазовой диаграммы позволила бы повысить достоверность наших суждений о равновесных фазовых отношениях. Во всяком случае, такие эксперименты позволили бы избежать самого серьезного источника неопределенности — исключить роль процессов (химических и структурных) при закалке и хранении образцов. Если учесть сложные структурные превращения, наблюдавшиеся вблизи этой области фазовой диаграммы (см. гл. 5), целесообразность таких экспериментов следует признать очевидной.

Вопрос в том, как продолжить на фазовой диаграмме в область низких температур линию сольвуса двухфазной области $\text{Fe}_{1-x}\text{S} + \text{FeS}_2$, координаты которой были получены для $t \gtrsim 320^{\circ}\text{C}$ в работах [2,19], является ключевым для понимания фазовых отношений в системе. В работе [40] определено, что гексагональный твердый раствор равновесно сосуществует с пиритом FeS_2 до температуры 290°C и его состав в равновесной ассоциации с FeS_2 при этой температуре соответствует 47,20 ат.% Fe ($\text{Fe}_{0,894}\text{S}$). В работе [179], более лаконичной, сделанной явно с акцентом на вопросе

о фазовых отношениях именно в температурном диапазоне 280–325°С, указывается состав 47,45 ат.% Fe ($\text{Fe}_{0,903}\text{S}$) для предельного состава гексагонального пирротина (равновесного с пиритом), достигаемого также при $t \approx 290^\circ\text{C}$. В другой работе [161], в которой рентгеновские измерения с целью определения фазовых отношений в этой части фазовой диаграммы велись непосредственно при температуре превращений, для состава гексагонального пирротина, равновесного с FeS_2 при 296°С, приводится значение $47,35 \pm 0,10$ ат.% Fe ($\text{Fe}_{0,899}\text{S}$).

Собственно, разброс в определении координаты этой точки на линии фазовой диаграммы не вызывает особой неудовлетворенности — он вполне может быть отнесен за счет погрешности метода определения состава. Более важен вопрос, каким образом сосуществующие гексагональный Fe_{1-x}S и FeS_2 сменяются на равновесной фазовой диаграмме ассоциацией моноклинный $\text{Fe}_{1-x_2}\text{S} + \text{FeS}_2$? Как выглядит двухфазное поле гексагональный $\text{Fe}_{1-x_2}\text{S} +$ моноклинный $\text{Fe}_{1-x_2}\text{S}$? Наконец, как выглядит поле устойчивости моноклинного $\text{Fe}_{1-x_2}\text{S}$, в самом существовании которого на равновесной фазовой диаграмме сомневались авторы работ [40, 179], выполнившие основной объем исследований фазовых отношений в системе Fe—S при низких температурах? В последующих работах исследователи надолго увлеклись изучением разнообразных сверхструктур, образующихся в этой области фазовой диаграммы. Чисто структурный аспект отвлек их от первоначального интереса к "химическим" фазовым отношениям в системе. Возможно, слишком медленные процессы, реализующие равновесные фазовые отношения, требуют специального подхода и не могут быть решены традиционными эмпирическими экспериментами на фазовые равновесия. Да и точность определения сосуществующих фаз по существовавшей методике, по-видимому, неудовлетворительна.

Во всяком случае, на сегодня в литературе имеются лишь данные о границе двухфазной области гексагональный пирротин $\text{Fe}_{1-x}\text{S} +$ моноклинный пирротин, которая с точностью до погрешностей эксперимента выражается вертикальной линией при $t < 290^\circ\text{C}$ и соответствует составу гексагонального пирротина с 47,45 ат.% Fe — $\text{Fe}_{0,903}\text{S}$, по данным [40], и с 47,20 ат.% Fe — $\text{Fe}_{0,894}\text{S}$ (см. рис. 3), по данным [179].

Что касается поля концентраций моноклинного Fe_{1-x}S на фазовой диаграмме, уверенно его определить не удалось до сих пор. Приводимые в некоторых работах [40, 161] оценки ширины области составов противоречивы.

Исключая вопрос об особенностях сопряжения двухфазных областей при $t \approx 260\text{--}310^\circ\text{C}$ и $0,90 < x < 0,88$, в остальном "химические" фазовые отношения представляются в настоящее время довольно простыми и соответствуют термодинамической схеме (рис. 7), где приведена свободная энергия G для трех структурных разновидностей пирротинов — троилитовой (Po I), типа NiAs (Po II) и моноклинного пирротина (Po_M). Область гексагонального твердого раствора Fe_{1-x}S между двумя двухфазными областями от $\text{Fe}_{0,912}\text{S}$ до $\text{Fe}_{0,902}\text{S}$ может считаться однофазной областью, если иметь в виду "химические" фазовые отношения.

Возможности уточнения положения линий на фазовой диаграмме далеко не исчерпаны. Точность определения состава пирротинов по базисным межплоскостным расстояниям заметно превосходит точность метода,

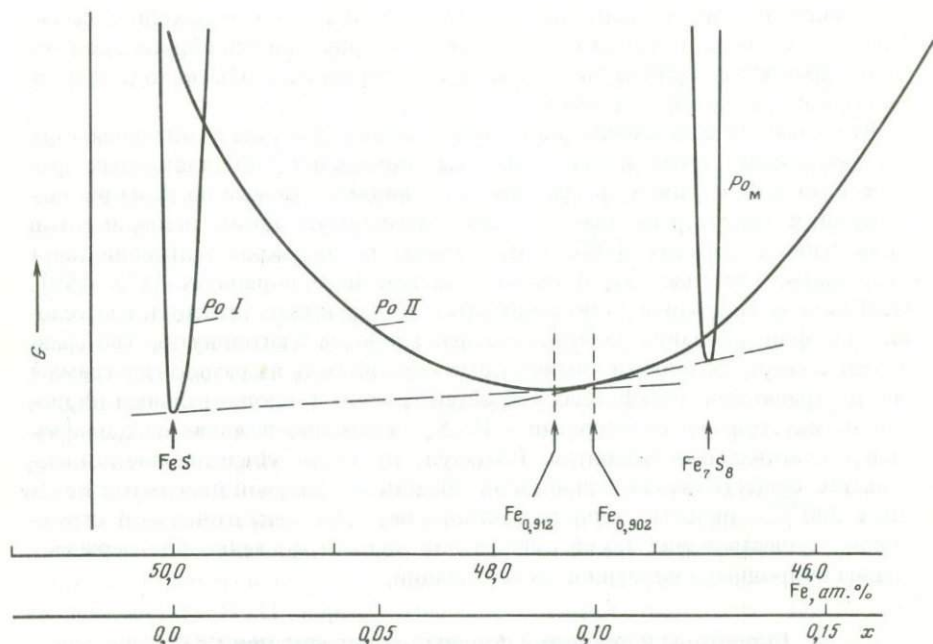


Рис. 7. Качественная термодинамическая модель, отражающая фазовые взаимоотношения трех пирротитовых фаз при комантной температуре

использовавшегося в большинстве работ — по зависимости $d_{102}(x)$. Например, расхождение в положении вертикальной границы на фазовой диаграмме, по данным работ [179] и [40], составляет 0,25 ат.% Fe ($\Delta x = 0,009$). Это соответствует разнице в положении рефлекса 004, выражаемой несколькими сотыми градуса в угле $\theta(\text{Co}_{K\alpha})$.

Более труднопреодолимым препятствием для уточнения вида фазовой диаграммы является масштаб скорости химических реакций в системе. Однако и здесь есть интересный резерв. Работая на текстурированных образцах [136], можно получить данные о составе именно когерентно-сопряженных фаз, т.е. о той части сульфидных фаз, в которой химические реакции должны протекать быстрее, чем реакции между фазами, разделенными поверхностями раздела — границами зерен различных взаимодействующих фаз. Некоторое снижение точности оценки параметров ячейки по рентгенограммам текстурированных образцов, связанное с необходимостью учета глубины проникновения в образец, содержащий легкий наполнитель, окупится многими положительными факторами. В частности, резко возрастут интенсивности рефлексов на дифрактограммах и как следствие повысится надежность оценок положения рефлексов. Кроме того, резко (до $\sim 0,2\%$) поднимется чувствительность к появляющимся промежуточным или примесным фазам, если они когерентны структуре исходной фазы. Правда, при использовании текстурированных образцов теряется (точнее, сохраняется низкой) чувствительность ко всем фазам, когерентно не сопряженным с исходной или сопряженным таким образом, что отсутствуют какие-либо отражающие плоскости этих появляющихся

фаз, ориентированные параллельно базисным плоскостям исходной фазы. Конечно, матрица, в которой готовится текстурированный образец, должна быть химически инертна на контакте с сульфидом, чтобы исходная фаза оказалась "закрытой" системой.

Что касается исключения роли кинетического фактора в экспериментах на равновесие, возможность избежать появления метастабильных фаз в этой области фазовой диаграммы дают, видимо, опыты по перекристаллизации в гидротермальных условиях. Результаты таких экспериментов приведены в работах [103, 156]. Опыты по перекристаллизации дают результаты (см. рис. 3), близкие к полученным в работах [155, 156]. Особенно важно, что и в экспериментах по перекристаллизации, где условия для формирования равновесных фаз наиболее благоприятны (по сравнению с твердофазовыми химическими реакциями), на фазовой диаграмме между границами двухфазных областей троилит + гексагональный пирротин и гексагональный пирротин + Fe_7S_8 неизменно появляется однофазный гексагональный пирротин. Пожалуй, это самое убедительное доказательство существования однофазной области на фазовой диаграмме Fe-S ниже 300°C — области твердого раствора Fe_{1-x}S с гексагональной структурой. Существование такой однофазной области косвенно подтверждает анализ природных пирротиновых ассоциаций.

Пирротины в природе и фазовые отношения при $t = 0^\circ\text{C}$

Природные ассоциации, формировавшиеся миллиарды или миллионы лет при температуре поверхности Земли, дают возможность определить одно изотермическое сечение на фазовой диаграмме бинарной системы Fe-S, так как количество других компонентов (в основном Ni и Co) в природных пирротиновых фазах настолько незначительно (десятые и сотые доли атомного процента), что это не может существенно повлиять на их свойства и границы полей устойчивости пирротиновых фаз с различной структурой. Идея восстановления вида изотермического сечения фазовой диаграммы по природным равновесным ассоциациям была высказана давно [53]. Изучению природных пирротиновых ассоциаций различного генезиса были посвящены несколько работ. Основным средством диагностики пирротиновых фаз до недавнего времени было определение их состава с использованием зависимости $d_{102}(x)$, предложенной в работе [2]. В работах [53, 66] определялось, как часто встречаются пирротины различного состава в выборках природных ассоциаций, которые удалось собрать авторам. Представительность коллекций, если рассматривать эти работы в совокупности, достаточна для того, чтобы считать, что результаты полностью представляют все многообразие проявлений пирротиновых фаз в изотермическом сечении, соответствующем $t = 0^\circ\text{C}$.

Из литературы известно [53, 66], что в природе встречаются три разновидности пирротинов: троилит (FeS), моноклинный пирротин Fe_7S_8 и гексагональные пирротины промежуточных составов от $\text{Fe}_{0,91}\text{S}$ до $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$ ($\sim 48,0$ — $47,0$ ат.% Fe). Фазовая диаграмма на рис. 3 именно это и "предсказывает": две двухфазные области разделены узким интервалом, где может существовать твердый раствор переменного состава. Указанная авторами экспериментальная погрешность в определении состава этих

"промежуточных пирротинов" составляла примерно 0,25 ат.% Fe, таким образом, интервал составов всех существующих в природе гексагональных пирротинов лишь в 4 раза превышает эту величину. Авторы обобщающих работ [142, 174] предполагают существование в природе непрерывного твердого раствора $Fe_{1-x}S$ в интервале составов $x = 0,09-0,10$.

В работе [13], посвященной изучению природных пирротиновых ассоциаций, основное внимание уделено гексагональным пирротинам, встречающимся в различных ассоциациях. Работа выполнена с использованием методов порошковой дифрактометрии и ядерного гамма-резонанса.

Метод приготовления текстур, использованный в [11, 13], обеспечивал преимущественную ориентацию в ассоциации частиц магнитноанизотропной фазы (троилита или моноклинного пирротина). Ассоциированные вместе с одной из этих анизотропных фаз, когерентно сопряженные с ней гексагональные пирротины в текстурированных образцах также приобретали преимущественную ориентацию. При этом рефлексы всех фаз, проявляющиеся на дифрактограммах, оказываются однотипными. Такая ситуация может возникнуть только при наличии строгого пространственного соответствия решеток сосуществующих фаз. Более того, если пирротиновой ассоциации сопутствовал пентландит, то чаще всего (хотя и не всегда) и он оказывался "ориентационно связанным" с пирротиновыми фазами — плоскости пентландита [111] параллельны плоскостям OOI пирротина. На рис. 8 приведены дифрактограммы ассоциации моноклинного и гексагонального пирротинов, в которой присутствовал пентландит, для образцов с хаотической ориентацией частиц (см. рис. 8, *a*) и с текстурой типа OOI (см. рис. 8, *b*). Наряду с резким увеличением интенсивности рефлексов типа OOI пирротиновых фаз на дифрактограмме, полученной от текстурированного образца, наблюдается также резкое возрастание интенсивностей рефлексов типа 111 пентландитовой фазы. При этом рефлексы всех фаз с другими типами индексов либо исчезают, либо становятся крайне слабыми. Очень существенно, что интенсивности рефлексов на дифрактограммах текстурированных образцов на 2–3 порядка превышают интенсивность наиболее интенсивных рефлексов на дифрактограммах обычных порошковых образцов. С одной стороны, высокая интенсивность рефлексов значительно облегчает проведение измерений и позволяет обнаруживать наличие примесных фаз в пирротиновой ассоциации при их количестве до 0,1 – 0,2%, если эти фазы когерентно сопряжены с основной анизотропной фазой. С другой стороны, нельзя забывать, что чувствительность к некогерентной фазе остается прежней, т.е. ниже также на 2–3 порядка.

Такое исследование природных пирротиновых ассоциаций с применением текстур типа OOI было проведено в [11, 13]. На рис. 9, *II* представлены фрагменты дифрактограмм области рефлекса 004 типичных ассоциаций, полученных на образцах с текстурами этого типа. На рис. 9, *I* для сравнения приведены фрагменты дифрактограмм тех же ассоциаций в области рефлекса 102 , полученных на обычных порошковых образцах с хаотической ориентацией частиц.

Использованная методика позволяет измерять параметр C фаз при любых их относительных количествах с точностью $\Delta C = \pm 0,0003 \text{ \AA}$. При этом анализ с помощью текстур типа OOI ассоциаций $Fe_{1-x}S + Fe_7S_8$ дает возможность не только определить параметр C для каждой из фаз с этой

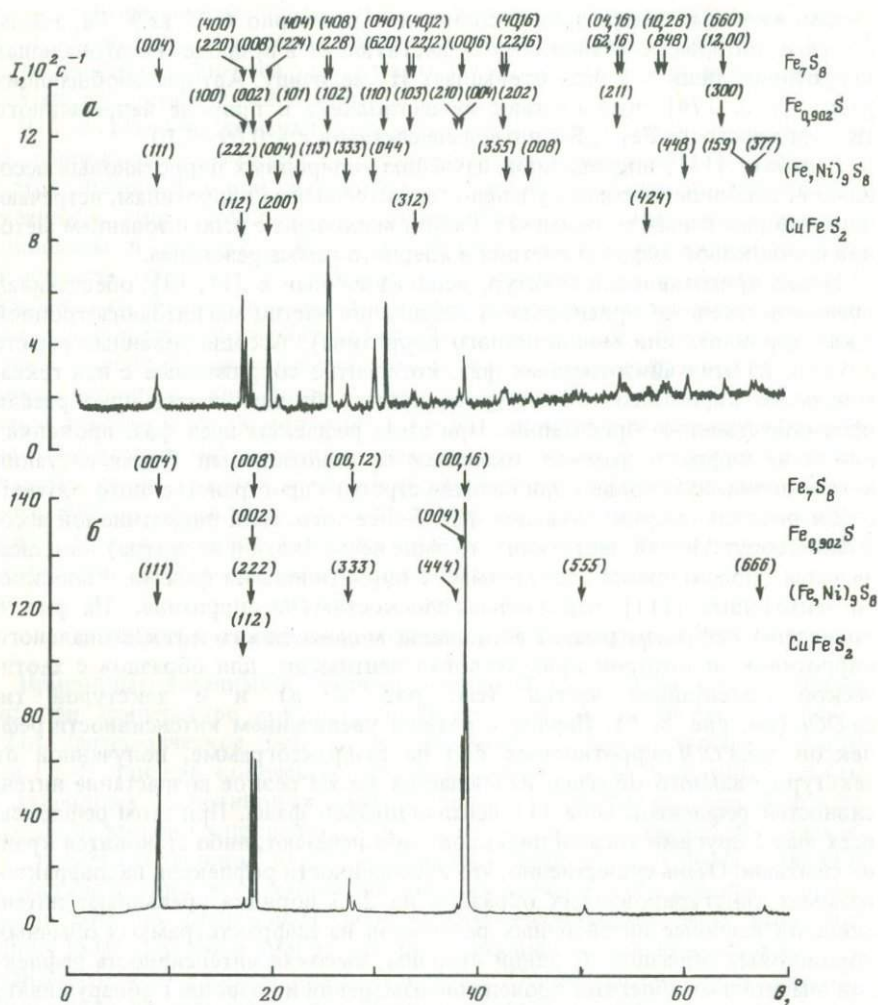


Рис. 8. Диффрактограммы природной ассоциации $Fe_7S_8 + Fe_{0.902}S$ + пентландит + халькопирит

а – обычный порошковый образец; б – текстура типа 001

точностью (в той части ассоциации, где фазы когерентно сопряжены!), но и оценить их относительные количества, что практически невозможно при исследовании обычных порошковых образцов.

С использованием текстур было проанализировано более 100 пирротиновых ассоциаций, представляющих различные типы сульфидных месторождений. На рис. 10 приведены результаты, представленные в виде диаграммы частоты встречаемости пирротиновых фаз с различной величиной параметра S .

Более половины образцов изучались на текстурах, приготовленных с помощью магнитного поля, так что преимущественную ориентацию в них

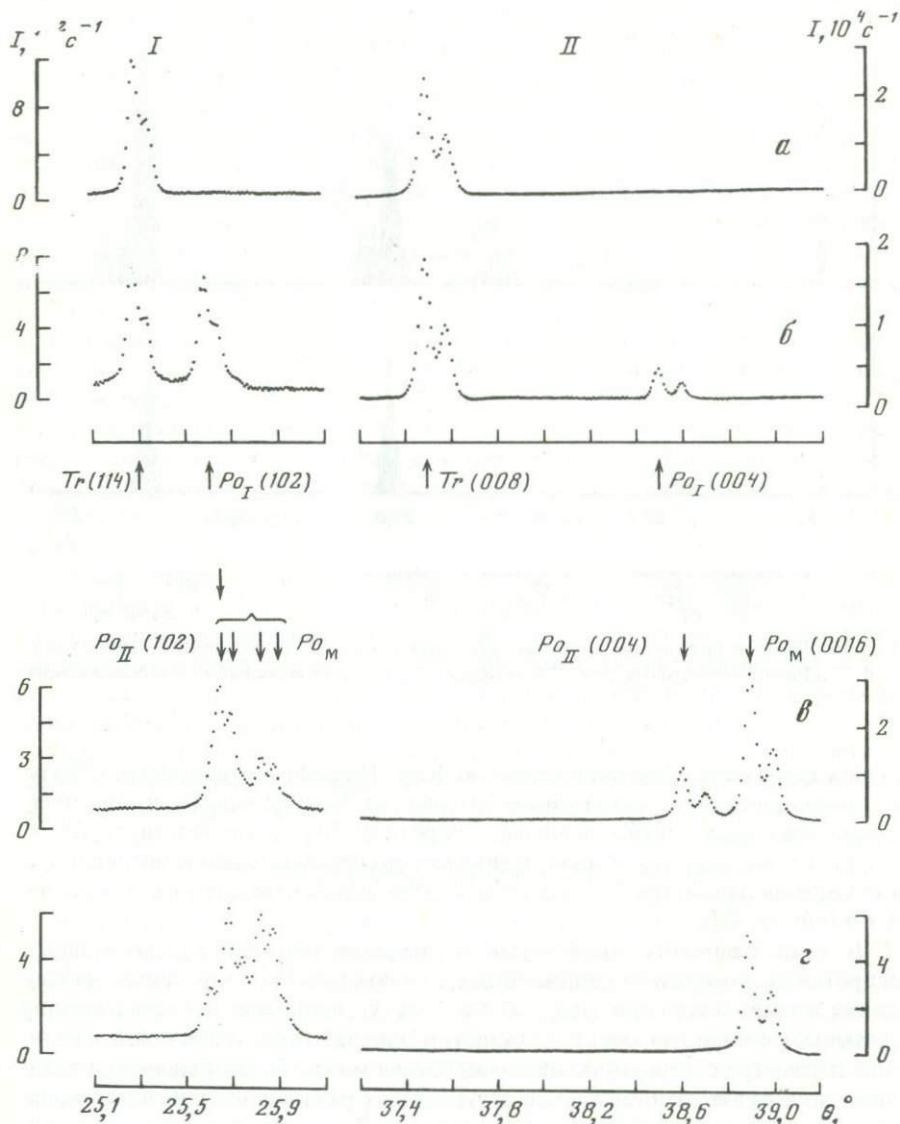


Рис. 9. Фрагменты дифрактограмм природных пирротиновых ассоциаций
 а - FeS; б - FeS + Fe_{0,912}S; в - Fe_{0,902}S + Fe₇S₈; г - Fe₇S₈; I - область ре-
 флекса 102, обычный порошковый образец; II - область рефлекса 004, текстура
 типа 001

получали лишь частицы, содержащие магнитоанизотропную фазу - троилит или Fe₇S₈. Эти фазы и когерентно сопряженные с ними и давали интенсивные рефлексы, по которым определялся состав фаз в ассоциациях. Другая часть ассоциаций изучалась на механических текстурах. Подавляющее большинство изученных пирротиновых ассоциаций оказались двухфазными (Tr + Po_I и Po_{II} + Po_M), и лишь незначительная часть об-

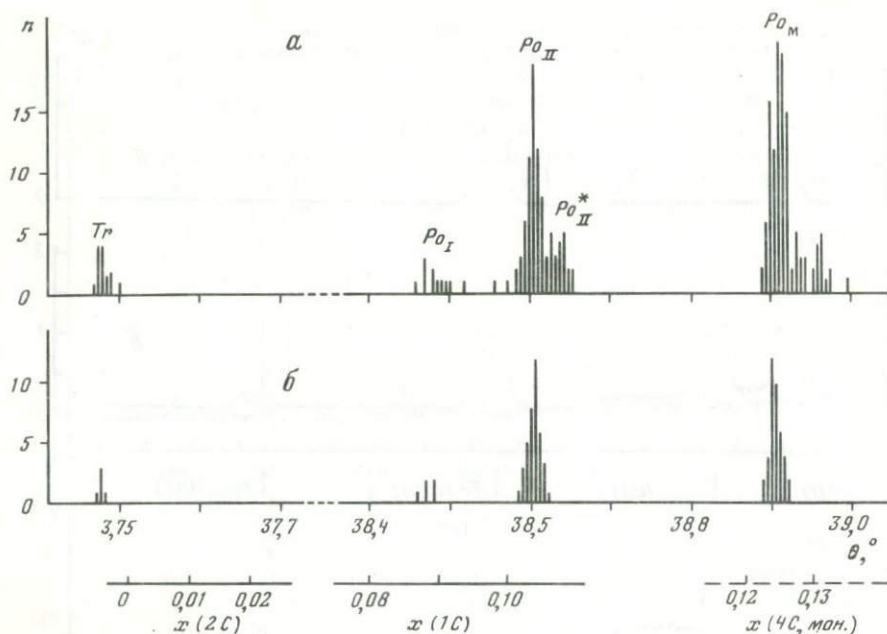


Рис. 10. Частота появления пирротиновых фаз с различной величиной параметра C a — общая гистограмма для 124 ассоциаций; b — для ассоциаций, не содержащих Ni

разцов содержала одну пирротиновую фазу. По величине параметра C фазы распределились по четырем узким интервалам. Полуширина распределения, соответствующая гексагональному пирротину Po_{II} , соответствует $\Delta C = 0,0013 \text{ \AA}$, что лишь в 3–4 раза превышает экспериментальную погрешность в измерении параметра C . Эта погрешность эквивалентна интервалу в составе $\Delta x = 0,05 \text{ ат. \% Fe}$.

Помимо основного максимума в распределении для гексагональных пирротинов, когерентно сопряженных с моноклинным пирротинном, наблюдается второй максимум (Po_{II}^* , $C = 5,7301 \text{ \AA}$), появление которого авторы связывают с пирротинами, содержащими никель. Такое отклонение в величине параметра C гексагонального пирротина может быть объяснено и наличием двух слабо различающихся структурных разновидностей гексагональных пирротинов, когерентно сопряженных с Po_M . Для выяснения роли никеля были проведены дополнительные исследования.

Прежде всего во всех пирротиновых ассоциациях методом рентгенофазового анализа были определены примеси посторонних фаз. Оказалось, что наиболее часто и в заметных количествах (до 40%) в них присутствовал пентландит. Кроме того, рентгенофлюоресцентным методом определено, что в изучавшихся фракциях содержался в основном один примесный элемент — Ni (0,1–20 ат. %), и было оценено общее количество никеля в каждой ассоциации.

Частная гистограмма для пирротиновых ассоциаций, содержавших не более 0,1 ат. % Ni, приведена на рис. 10, б. Сравнение этой гистограммы

с полной (см. рис. 10, а) позволяет сделать вывод, что наблюдаемый на полной гистограмме дополнительный максимум, соответствующий Po_{II}^* , связан с пирротинами из ассоциаций, содержащих более 0,1 ат. % Ni. Аналогичный вывод можно сделать и относительно дополнительного максимума в области моноклинного пирротина Po_M . Очевидно, пирротины в этих ассоциациях содержат некоторое количество никеля, который изоморфно замещает ионы железа в пирротине. Влияние никеля на величину параметра C было замечено и в троилит-пирротиновых ассоциациях, однако ограниченное количество природных ассоциаций этого типа не позволило подробно изучить роль в них никеля и его распределение между фазами.

Таким образом, результаты работ [11, 13] показали, что в природных ассоциациях, не содержащих примесей, с троилитом когерентно связан гексагональный пирротин Po_I ($A = 3,4488 \text{ \AA}$, $C = 5,7499 \text{ \AA}$), а с моноклинным пирротинном — Po_{II} ($A = 3,4444 \text{ \AA}$, $C = 5,7342 \text{ \AA}$). В соответствии с данными этих работ состав двух типов гексагональных пирротинов может быть оценен как $Fe_{0,912}S$ и $Fe_{0,902}S$ соответственно. Эта оценка составов природных пирротинов до некоторой степени условна, поскольку была использована зависимость параметра C от состава для синтетических образцов.

Близость параметров A и C элементарной ячейки обеих фаз гексагонального пирротина (Po_I и Po_{II}) действительно позволяет предположить, что они принадлежат одному и тому же твердому раствору, область существования которого при $t \approx 0^\circ C$ ограничена слева двухфазной областью $Tr + Po_I$, а справа — $Po_{II} + Po_M$. Троилит и моноклинный пирротин, по-видимому, могут считаться стехиометрическими соединениями.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с приведенной на рис. 7 простой термодинамической моделью системы Fe—S.

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ

В литературе до сих пор нет диаграммы, отражающей взаимоотношения между основными метастабильными структурными разновидностями твердого раствора $Fe_{1-x}S$, существующими в интервале температур $25-300^\circ C$. В то же время часто именно такие метастабильные пирротины используются во многих работах — и как исходные фазы, и как объект исследования. Твердый раствор $Fe_{1-x}S$ метастабильно существует в широком интервале отношения Fe/S , соответствующем довольно широкому интервалу значений индекса x в формуле $Fe_{1-x}S$, $0 \leq x \leq 0,15$. В этой главе мы отвлечемся от тонких структурных различий метастабильных пирротинов, связанных с образованием при различных температурах сложных упорядоченных вакансионных структур (см. гл. 2), и рассмотрим две основные, достаточно контрастные и легко различимые структурные модификации, образующиеся при резком охлаждении твердого раствора, сформированного при высоких температурах — $600-800^\circ C$.

Изучение особенностей этих метастабильных твердых растворов необходимо потому, что чаще всего в экспериментах по фазовым отношениям в качестве исходных используются именно такие сульфиды. Кроме того, закаленные пирротины представляют определенный интерес как ряд соедине-

ний с изменяющимся составом, например для понимания общих закономерностей поведения и свойств нестехиометрических соединений.

Разумеется, закаленные пирротины необязательно в полной мере сохраняют расположение атомов, существующее в твердом растворе при высокой температуре. Хотя анионная подрешетка сульфида железа при закалке, очевидно, полностью сохраняется, во время даже относительно быстрого охлаждения взаимное расположение катионных вакансий может измениться. Можно, например, ожидать появления в структуре относительно устойчивых метастабильных атомных группировок с упорядоченным расположением вакансий, если термодинамический стимул образования таких "кластеров" достаточно велик. Кинетический фактор может оказаться недостаточным препятствием и для формирования упорядоченных метастабильных областей субмикроскопического размера. Такой процесс близок к зародышеобразованию, которое при достаточно высокой степени пересыщения может протекать практически мгновенно. Вот рост этих микрообластей, или зародышей, существенно определяемый диффузионной подвижностью атомов железа, действительно, может быть исключен при достаточных скоростях закалки. Судя по некоторым экспериментальным данным, закаленные твердые растворы $Fe_{1-x}S$ не полностью наследуют характер расположения катионов в высокотемпературной фазе.

Сведения о структуре и свойствах таких метастабильных твердых растворов могут представлять интерес не только для тех, кто занимается конкретно превращениями в системе Fe-S, но и для изучающих альтернативное метастабильное поведение других, в том числе силикатных, систем.

Исследованию метастабильных пирротинов посвящено много работ [4, 11, 36, 43, 51, 89, 95, 115]. При 300 К в них определены две различные структурные модификации: одна — в интервале составов $0 \leq x \leq 0,05$, со сверхструктурой типа троилита; другая — $0,05 \leq x \leq 0,125$, с простой гексагональной структурой, подобной NiAs. При этом координата x границы, разделяющей области существования этих родственных, но отчетливо различающихся структур, изменяется с температурой (рис. 11). Координаты этой границы на T - x плоскости были получены независимо несколькими различными методами. Очевидно, наиболее надежны данные, полученные на монокристаллах по аномалии магнитной восприимчивости [89, 95, 115] и прямыми рентгеновскими измерениями в области структурного превращения [36]. Результаты последней работы позволили лучше понять природу этого фазового превращения, более определенно интерпретировать данные всех других работ, в которых изучались аномалии физических свойств пирротинов близких составов. Это дает возможность использовать ранее полученные данные о макроскопических свойствах пирротинов (электропроводности, магнитной восприимчивости), связать физические аномалии в них с природой фазовых превращений, которые в данном случае носят интересный и сложный характер (см. гл. 5).

На метастабильной фазовой диаграмме (см. рис. 11) T - x плоскость разделена на две области: в поле 2C метастабильно устойчива фаза с троилитовой сверхструктурой (Po_I), в поле 1C — фаза с простой гексагональной структурой типа NiAs (Po_{II}). Каждой из этих структур свойственна своя зависимость параметров элементарной ячейки от состава x (или отношения

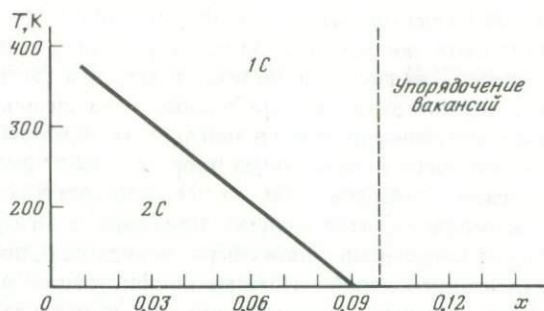


Рис. 11. Метастабильная фазовая диаграмма системы Fe-S при низких температурах (< 400 K)

Fe/S), что убеждает в целесообразности выделения этих двух структурных разновидностей. Это обстоятельство оставалось долгое время незамеченным, потому что использовавшееся для определения состава пирротинов межплоскостное расстояние d_{102} для обеих структурных модификаций на границе их смены терпит лишь незначительный скачок, а различный наклон по разные стороны от границы между этими двумя фазами не бросался в глаза при значительных погрешностях экспериментального определения координат кривой $d_{102}(x)$. Теперь ясно, что зависимость $d_{102}(x)$ при комнатной температуре должна быть представлена двумя кривыми: одна должна соответствовать пирротинам с троилитовой сверхструктурой ($0 \leq x \leq 0,05$), вторая – пирротинам со структурой NiAs ($0,05 < x < 0,15$).

Представляет самостоятельный интерес обнаруженное в [26] упорядочение катионных вакансий в структуре закаленных пирротинов при их высокой концентрации. Методом ЯГР сначала для одного состава [26], а затем и во всем ряду твердых растворов $Fe_{1-x}S$ [4] было определено, что в структуре при $x \geq 0,1$ возникает послойное упорядочение катионных вакансий. При этом, как показано методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, структура метастабильного твердого раствора остается во всем диапазоне составов ($x = 0-0,15$) гексагональной, на дифрактограммах не проявляется моноклинных искажений структуры, обычно легко регистрируемых по "расщеплению" рефлекса 102. Важно, что мёссбауэровские и рентгеновские измерения были проведены на одних и тех же образцах.

Явление ближнего упорядочения в метастабильных пирротинах, полученных быстрым охлаждением от высоких температур ($t \approx 700^\circ\text{C}$), свидетельствует о тенденции формирования упорядоченных структур в пирротинах с большим дефицитом катионов ($x \geq 0,1$). Однако это еще не может считаться прямым доказательством существования на равновесной фазовой диаграмме системы Fe-S в этой области составов поля устойчивости упорядоченных сверхструктур, хотя такой вывод и напрашивается. Тенденция к послойному упорядочению вакансий в закаленных метастабильных пирротинах с высокой концентрацией вакансий может быть объяснена присутствием на равновесной фазовой диаграмме дальтонида Fe_7S_8 близкого состава со строго упорядоченным послойным распределением ка-

тионных вакансий. Существования такой устойчивой фазы на фазовой диаграмме может быть достаточно, чтобы в условиях кинетически заторможенной химической релаксации системы в твердом растворе с близким составом могли возникнуть метастабильные, относительно устойчивые атомные группировки, фиксируемые в закаленных образцах.

Упорядочение вакансий в закаленных пирротинах с $x \geq 0,1$ фиксируется по мёссбауэровским спектрам (см. гл. 3), в которых отчетливо видно преобладание компонент, отвечающих катионам с избранным типом соседств во второй координационной сфере. Безусловно, при высокой концентрации вакансий преобладают атомные конфигурации, в которых ионы железа в структуре твердого раствора окружены двумя и четырьмя катионными вакансиями или не содержат ни одной вакансии (четные конфигурации). Таков набор соседств ионов железа в полностью упорядоченной структуре моноклинного $Fe_7 S_8$, что известно из мёссбауэровских [29, 110] и рентгеновских исследований [62, 166] структуры этого пирротина.

В заключение еще раз подчеркнем, что свойства метастабильных твердых растворов $Fe_{1-x}S$, которые обсуждались, относятся в основном к комнатной температуре и характеризуют состояние этих твердых растворов после быстрого охлаждения от температуры синтеза. Свойства закаленных пирротинов, с одной стороны, отражают в основном особенности исходной высокотемпературной фазы, хотя необходимо считаться и с изменениями, происходящими в ней при охлаждении даже при условии полного сохранения типа структуры и характера относительного расположения атомов в кристаллической решетке (например, с изменением параметров элементарной ячейки с температурой). С другой стороны, даже при очень быстром охлаждении от температуры синтеза (закалка) в пирротинах может происходить перераспределение катионов или их сдвиг из прежних позиций с формированием упорядоченных сверхструктур (например, образование сверхструктуры типа троилита). В таких случаях свойства фазы при комнатной температуре уже не характеризуют "исходную" фазу. В какой мере обнаруженные в [4, 26] эффекты упорядочения структурных катионных вакансий характеризуют расположение атомов в синтетических пирротинах при температуре их синтеза, а в какой — должны быть отнесены к процессам во время закалки, еще предстоит выяснить. Исключая этот вопрос, метастабильные фазовые отношения в системе $Fe-S$ отражает диаграмма на рис. 11.

Необходимо, наконец, отметить еще одну важную особенность метастабильного твердого раствора $Fe_{1-x}S$. По многим наблюдениям, закаленные пирротины при длительном хранении даже при наблюдении предосторожностей могут распадаться, поэтому изучать их свойства лучше всего сразу после приготовления. Во всех случаях контроль за сохранением образца в исходном состоянии в ходе измерений совершенно необходим. Об этом убедительно свидетельствуют результаты изучения кинетики и механизма превращений в пирротинах (см. гл. 4).

СТРУКТУРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ПИРРОТИНОВ

В настоящее время могут быть выделены три отчетливо различающиеся структурные разновидности пирротинов. Две из них были определены при исследовании стехиометрических фаз FeS и Fe_7S_8 . Третий тип структур характерен для "промежуточных гексагональных пирротинов", которые принято рассматривать как твердый раствор, состав которого варьирует в относительно широких пределах. Этим пирротинам свойственны разнообразные сверхструктурные модификации, многие из которых, очевидно, метастабильны. Детальный анализ основных типов пирротиновых структур с современных позиций дан в обзорной работе [142].

В этой главе в основном изложены результаты, полученные при изучении природных пирротинов, которые, видимо, имеют равновесную структуру. Данные о структуре синтетических пирротинов противоречивы, связь между их структурными особенностями и условиями формирования надежно не установлена, и их мы коснемся лишь вкратце. Более чем скромный собственный вклад авторов этой книги в исследование структуры пирротинов предопределяет краткость приводимого в этой главе обзора данных. Мы остановимся лишь на тех результатах, которые необходимы для остальных разделов книги.

СТРУКТУРА ТИПА NiAs И СТАБИЛЬНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ПИРРОТИНОВ

Базовой структурой всех пирротиновых фаз является структура типа NiAs , которая характеризуется гексагональной симметрией (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$). Она может быть представлена чередованием сдвинутых относительно друг друга плотноупакованных слоев А и В крупных анионов серы с последовательностью АВАВАВ... Образующиеся между слоями октаэдрические пустоты, число которых точно соответствует числу анионов в слое, заполнены катионами. Общая очередность расположения анионных и катионных слоев (с) в структуре вдоль гексагональной оси может быть изображена последовательностью АсВсАсВс... Анионная подрешетка структуры образует плотнейшую упаковку, а катионная подрешетка представляет собой простую гексагональную сетку (рис. 12). Каждый анион в своем ближайшем окружении соседствует с шестью атомами металла.

Помимо октаэдрических пустот, в плотной гексагональной анионной упаковке имеются тетраэдрические пустоты, по две на каждую октаэдрическую. Относительные размеры пустот могут быть оценены по величине сфер, спо-

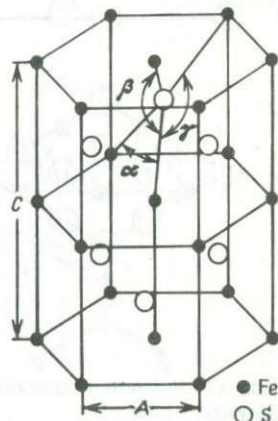


Рис. 12. Элементарная ячейка базовой структуры типа NiAs
 α, β, γ — углы, образуемые звеньями Fe-S-Fe

собных разместиться в них. Если принять за единицу анионный радиус, то для тетраэдрической и октаэдрической пустот радиусы таких сфер будут соответственно равны 0,41 и 0,21. Столь существенная разница позволяет считать, что тетраэдрические пустоты в структуре свободны [31, 46].

Во второй координационной сфере иона Fe (первой катионной координационной сфере) в структуре типа NiAs расположены 20 ионов железа с несколько различающимися расстояниями до центрального катиона: шесть ионов на расстоянии параметра элементарной ячейки A , два иона на расстоянии $C/2$, 12 ионов на расстоянии $\sqrt{A^2 + C^2/4}$. Углы, образуемые цепью металл—анион—металл, для различных пар ионов существенно различны: $\alpha \approx 73^\circ$, $\beta \approx 89^\circ$, $\gamma \approx 138^\circ$. Такие значения углов получены для простой структуры типа NiAs с параметрами элементарной ячейки $A = 3,45 \text{ \AA}$, $C = 5,75 \text{ \AA}$. От параметров элементарной ячейки кристалла углы эти зависят слабо.

Структура троилита (α -FeS)

Структура троилита характеризуется кристаллографической пространственной группой $R\bar{6}2c$. По отношению к базовой структуре троилит представляет собой сверхструктуру с параметрами элементарной ячейки $c = 2c_{NiAs}$ и $a = \sqrt{3}A_{NiAs}$, возникающую в результате систематических смещений ионов из позиций базовой структуры [33]. Если, как упоминалось, базовая структура может быть представлена последовательностью чередующихся гексагональных слоев $AcBcAcBcAcBc...$ (c — подрешетка катионов;

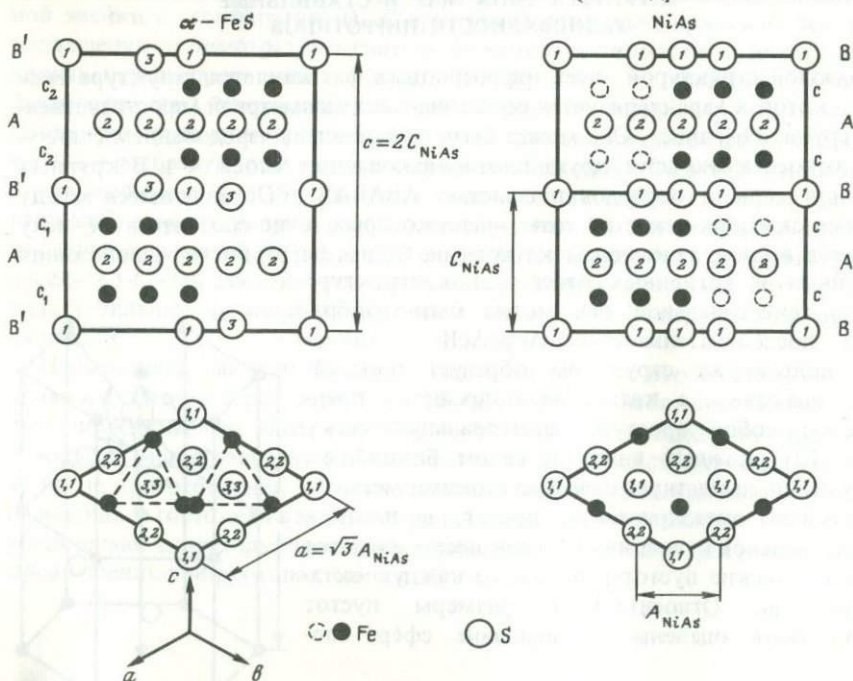


Рис. 13. Проекция катионных и анионных позиций в структуре α -FeS и в базовой структуре NiAs

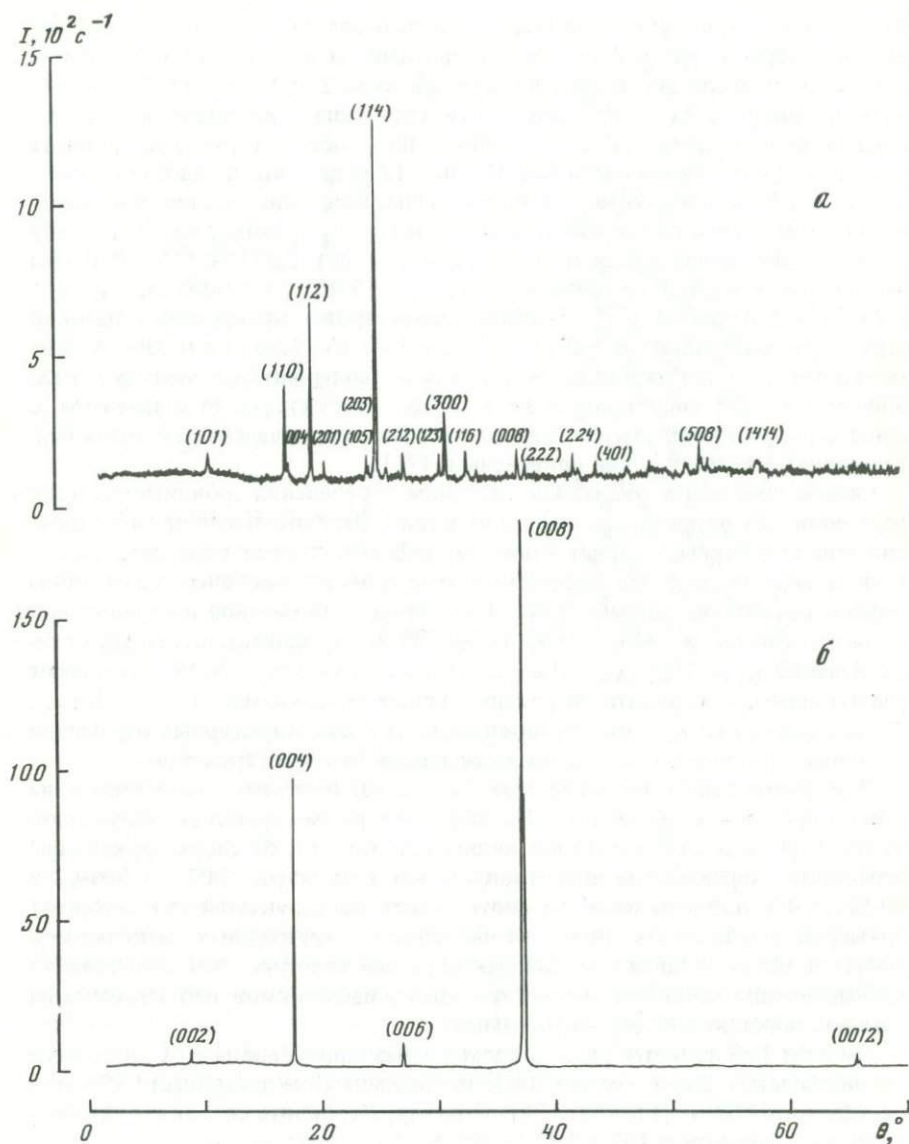


Рис. 14. Дифрактограммы природного троилита
a – обычный порошковый образец; *б* – текстура типа 001

А, В – анионов), то в структуре троилита эта последовательность выглядит иначе: $As_1V'_2As_2V'_1As_1V'_2As_2\dots$ (рис. 13) [50, 63, 71]. В сравнении с базовой структурой анионные слои А не претерпевают никаких изменений, в анионных слоях В' половина ионов серы также остается в базисной плоскости. Половина остальных анионов, принадлежащих слою В', выходит из своих положений в базисной плоскости вверх, другая половина – симметрично вниз. В катионных плоскостях ионы железа формируют характер-

ный элемент структуры троилита — так называемые треугольные катионные кластеры с расстоянием между ионами железа, расположенными в вершинах правильных треугольников, равным 2,919 Å [71]. В гексагональных пирротинах с "простой" структурой типа NiAs расстояние между ионами железа равно 3,45 Å. Катионные плоскости в структуре троилита перестают быть эквивалентными. На рис. 13 видно, что проекции положительных ионов Fe в слоях типа c_1 и c_2 различны. Расстояния между одноименными катионными плоскостями (c_1-c_1) и (c_2-c_2) равны 2,933 Å, а между разноименными плоскостями (c_1-c_2) и (c_2-c_1) 2,947 Å [71]. Размеры элементарной ячейки троилита FeS: $a_{300\text{K}} = 5,9619 \pm 0,0005$ Å; $c_{300\text{K}} = 11,7604 \pm 0,0008$ Å [71]. Значения параметров в приведении к базовой структуре составляют: $A = 3,4421 \pm 0,0003$ Å; $C = 5,8802 \pm 0,0004$ Å. Элементарная ячейка троилитовой структуры содержит 12 молекул FeS, причем все 12 позиций ионов Fe в α -FeS структурно эквивалентны, а ионы серы распределены по трем структурно-неэквивалентным позициям. Координаты позиций ионов приведены в [71].

Самым простым и доступным способом определения троилита является рентгеновская порошковая дифрактометрия. Отличительный признак троилитовой структуры — присутствие на дифрактограмме ряда сверхструктурных максимумов. На дифрактограмме троилита наиболее интенсивны рефлексы рентгенограммы (рис. 14, а), общие для базовой и троилитовой структур. Рефлексы 114_{Tr} , 110_{Tr} , 112_{Tr} , 300_{Tr} троилита соответствуют рефлексам 102_{NiAs} , 100_{NiAs} , 101_{NiAs} , 110_{NiAs} структуры NiAs. Отличают рентгенограмму троилита сверхструктурные максимумы: 101_{Tr} , 201_{Tr} , 203_{Tr} , 212_{Tr} , 123_{Tr} , причем интенсивность сверхструктурных отражений сравнима с интенсивностью слабых рефлексов базовой структуры.

Для диагностики троилита удобны дифрактограммы, полученные на текстурированных препаратах. На дифрактограмме троилита, полученной на текстуре типа $00l$, отчетливо видны (см. рис. 14, б) сверхструктурные отражения, характерные для троилитовой структуры: 002_{Tr} , 006_{Tr} и 00.12_{Tr} . Их интенсивность (в соответствии со структурным фактором) примерно на порядок ниже интенсивности структурных максимумов 004_{Tr} и 008_{Tr} . Однако на дифрактограмме текстуры она существенно превышает интенсивность сверхструктурных максимумов, наблюдаемых на обычной порошковой дифрактограмме.

Троилит FeS является дальтони́дом и характеризуется на $T-x$ диаграмме узкой областью. Ширина ее при 300 К, по-видимому, не превышает $\pm 0,01$ ат.% Fe ($\Delta x = \pm 0,0005$) [11, 163, 178]. Структура троилита сохраняет устойчивость до температуры $147 \pm 2^\circ\text{C}$.

Структура моноклинного пирротина Fe_7S_8

Структура моноклинного пирротина характеризуется пространственной группой $C2/c$. По отношению к базовой структуре типа NiAs она представляет собой сверхструктуру с параметрами элементарной ячейки $c = 4C$, $b = 2A$, $a = 2\sqrt{3}A$. Возникает эта сверхструктура в результате строго упорядоченного распределения катионных вакансий с периодом, кратным размерам базовой элементарной ячейки. Симметрия решетки понижается до моноклинной, угол моноклинности $\beta \approx 90,5^\circ$ [62]. Образующие анионную

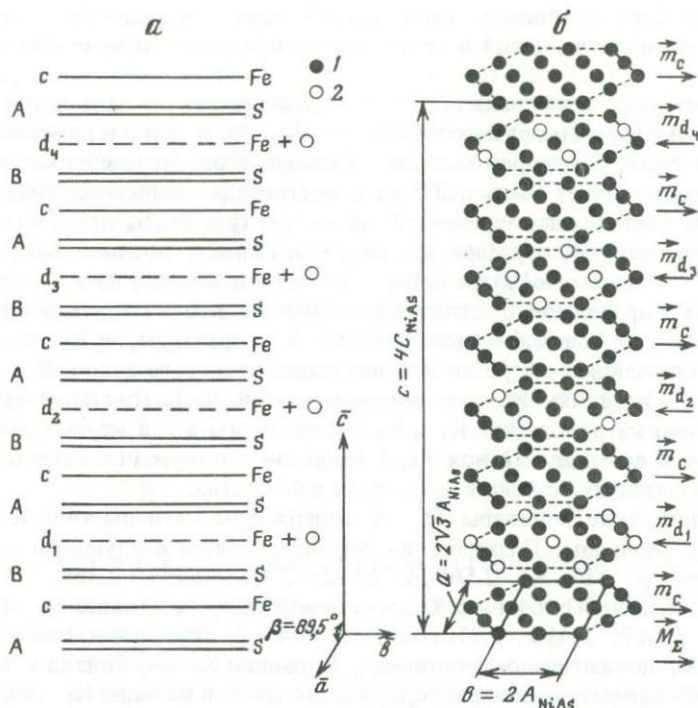


Рис. 15. Расположение анионных и катионных слоев в структуре Fe_7S_8 (а) и положение вакансий в гексагональной катионной сетке (б)

1 — ион Fe; 2 — вакансия; m — магнитные моменты отдельных катионных слоев

подрешетку гексагональные слои незначительно сдвинуты один относительно другого по сравнению с базовой структурой. Общая последовательность анионных и катионных слоев в Fe_7S_8 имеет вид: $\text{AcBd}_1\text{AcBd}_2\text{AcBd}_3\text{AcBd}_4\text{AcBd}_1\dots$, где А, В — слои анионной подрешетки, с — гексагональная катионная сетка, позиции которой полностью заполнены ионами железа, d_i ($i = 1, 2, 3, 4$) — гексагональная катионная сетка, 25% позиций которой остаются свободными (рис. 15). Распределение вакансий в плоскостях типа d_i совершенно идентично, однако относительно начала координат эта сетка может занимать четыре неэквивалентных положения, которые получаются путем трансляционного смещения в базисной плоскости [1].

Элементарная ячейка Fe_7S_8 содержит 64 иона серы и 56 ионов железа. В литературе для нее приняты следующие значения параметров: $a = 11,902 \pm 0,008 \text{ \AA}$; $b = 6,859 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $c = 22,787 \pm 0,008 \text{ \AA}$; $\beta = 90,26 \pm 3^\circ$ [166] (в приведении к базовой структуре параметры моноклинного пирротина соответствуют $A = 3,4295 \pm 0,0025 \text{ \AA}$; $C = 5,6968 \pm 0,0025 \text{ \AA}$).

Впервые модель структуры моноклинного пирротина была предложена Е.Ф. Берто [62]. Пространственная группа и размеры элементарной ячейки, приведенные Е.Ф. Берто, были подтверждены в более поздних работах [69, 166, 175]. В работе [166] для природного кристалла Fe_7S_8 ,

не содержащего двойников, было подтверждено упорядоченное расположение катионных вакансий в структуре и определены точные координаты ионов.

В кристаллической решетке Fe_7S_8 различаются четыре структурно-неэквивалентные катионные позиции: K_1 , K_2 , M , N . Если в простой структуре типа $NiAs$, в которой катионные вакансии распределены хаотически, для катионов может быть выбрана единственная правильная система точек — одна "катионная подрешетка", то в структуре Fe_7S_8 катионы каждой из четырех кристаллографически неэквивалентных позиций могут быть выделены в отдельную подрешетку. Ион железа каждой из этих подрешеток имеет определенные количества вакансий в ближайшем катионном окружении и их взаимное расположение. В позициях K_1 и K_2 ионы Fe^{2+} имеют в ближайшей сфере по две вакансии, ионы в позициях M — по три вакансии, в позициях N — по четыре вакансии [62]. При этом вакансии в окружении катионов типа K_1 и K_2 расположены в той же базисной плоскости, что и центральный ион Fe , а вакансии в окружении катионов типа M и N — в смежных базисных катионных плоскостях.

Октаэдрические полиэдры $Fe-6S$, содержащие катионы типа K_1 и K_2 , несколько различны. Позиция K_1 характеризуется следующим набором расстояний $l_{K_1}(Fe-S)$: 2,565 Å; 2,535; 2,493; 2,449; 2,369; 2,322 Å, а полиэдр, связанный с позицией K_2 , имеет свой набор расстояний $l_{K_2}(Fe-S)$: 2,517 Å; 2,517; 2,410; 2,410; 2,404; 2,404 Å. Локальная симметрия в позиции K_1 понижена до триклинной, в позиции K_2 она близка к тетрагональной. Искажения октаэдра, содержащего ионы в позиции K_1 , существенно больше. Октаэдры, соответствующие позициям M и N , также значительно искажены ($l_M = 2,674-2,365$ Å, набор расстояний l_N в точности соответствует набору l_{K_1}). Наиболее искажены полиэдры, соответствующие позициям M . Более детальные сведения о структуре Fe_7S_8 приведены в [166].

Удобным методом диагностики моноклинного пирротина в ассоциациях является рентгеновская порошковая дифрактометрия [11, 13]. Самой характерной особенностью дифрактограмм Fe_7S_8 является расщепление рефлексов типа $h0l$ (в индексах базовой структуры) — 101, 102, 202 и т.д. [69, 175]. Например, рефлекс 102 на дифрактограмме моноклинного пирротина состоит из четырех плохо разрешающихся рефлексов (в собственных индексах — $\bar{4}08$, $\bar{2}28$, 228, 408) [13, 69] (см. рис. 9). Другой характерной особенностью дифрактограммы Fe_7S_8 является наличие сверхструктурных отражений, свойственных только этой упорядоченной структуре. По сравнению с базовой структурой $NiAs$ структура Fe_7S_8 отличается появлением на дифрактограмме текстуры типа $00l$ — новых рефлексов 004 и 00.12¹. Появление этих рефлексов есть следствие увеличения элементарной ячейки структуры Fe_7S_8 по сравнению с базовой структурой.

Можно отметить одну нетривиальную особенность дифрактограммы Fe_7S_8 . На ней отсутствуют сверхструктурные отражения 002 и 00.24 — $\theta = 4,46$ и $70,40^\circ$ соответственно (излучение $Co_{K\alpha}$). Конкретный расчет

¹ В приведении к базовой структуре $NiAs$ эти рефлексы имеют индексы 001 и 003. Для структуры $NiAs$ они запрещены, поскольку имеет место полная эквивалентность последовательно расположенных базисных катионных слоев. Ненулевая интенсивность этих рефлексов, характерная для некоторых производных структур, отражает факт появления неэквивалентности рядом расположенных базисных слоев катионов.

показывает, что структурные факторы этих рефлексов из-за упорядоченного расположения вакансий ионов Fe равны нулю, хотя имеет место учетверение периода решеткой (по сравнению с базовой) вдоль оси c .

Моноклинный пирротин Fe_7S_8 является дальтоном, его структура равновесно существует лишь в узком диапазоне составов. В [80] под областью стабильности Fe_7S_8 при $20^\circ C$ понимался концентрационный интервал $46,6-46,9$ ат.% Fe ($0,12 \leq x \leq 0,13$), однако в [66] указывалось, что в действительности область существования моноклинного пирротина существенно уже. Из оценок, сделанных в [11, 156, 161], следует, например, что ширина этой области не более $\pm 0,01$ ат.% Fe ($\Delta x = \pm 0,0005$). Верхняя температурная граница устойчивости этой структуры точно не известна, можно только утверждать, что она не ниже $270^\circ C$ [11, 103, 128, 156, 161].

Предварительные эксперименты показали, что эта структура стабильна в условиях гидростатического сжатия до давлений 8,7 кбар. В условиях негидростатического сжатия она может переходить в гексагональную форму и при существенно более низких давлениях, например при перетирании в ступке [57].

СТРУКТУРНАЯ ПОЛИТИПИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ПИРРОТИНОВ

Первоначально для пирротинов с составами $47-48$ ат.% Fe ($0,077 < x < 0,113$) предполагалась [111] простая структура типа NiAs. Однако после публикации результатов рентгеновских исследований на монокристаллах возникли сомнения [174]. Присутствие на их рентгенограммах сверхструктурных отражений привело авторов к выводу о существовании в пирротинах нескольких сверхструктур. Определенное сходство полученных рентгенограмм с рентгенограммой моноклинного пирротина Fe_7S_8 послужило поводом [66, 69, 128, 175] для предположения, что и в гексагональных пирротинах в результате послынного упорядочения вакансий образуются подобные сверхъячейки.

Действительно, на рентгенограммах вращения, полученных от монокристаллов, кроме основных отражений, соответствующих базовой структуре, появляются сверхструктурные рефлексы-сателлиты. Эти сателлиты обычно делят интервал между основными отражениями на несколько равных отрезков. Число таких отрезков прямо соответствует размеру элементарной ячейки изучаемой сверхструктуры вдоль данного кристаллографического направления (в единицах параметров базовой структуры). Например, на рентгенограмме троилита период между главными максимумами, расположенными вдоль гексагональной оси, делится одним появившимся сателлитом на две части (2С-структура), на рентгенограмме Fe_7S_8 три сателлита делят этот период на четыре части (4С-структура).

Для трех сверхструктур, обнаруженных в работе [118] для сульфидов разных составов, интервал между основными базисными рефлексами оказался поделенным на пять, шесть и 11 частей (5С-, 6С- и 11С-структуры). Кроме того, в другой работе тех же авторов [121] были обнаружены сателлиты особого типа – расстояние между их положениями (т.е. период сверхструктуры) не могло быть целочисленно связано с интервалом между отражениями, соответствующими базовой структуре. Такие структуры были названы неинтегральными или несоизмеримыми.

Диагностика интегральных и неинтегральных структурных типов может быть выполнена и с помощью техники электронной дифракции [129]. Имеются, кроме того, некоторые сведения о наличии сверхструктуры у нескольких пирротинов, полученные методом обычной порошковой рентгеновской дифрактометрии [66, 119, 120]. Правда, наши попытки воспроизвести эти результаты на нескольких природных образцах сходного происхождения ожидаемого результата не дали.

Соизмеримые пирротиновые политипы

При изучении природных и синтетических пирротинов промежуточного состава было выделено несколько сверхструктурных типов, параметры сверхъячеек которых соизмеримы с размерами базовой элементарной ячейки. Помимо рассмотренной структуры моноклинного пирротина, который может считаться первым из политипов, были обнаружены еще четыре подобных пирротиновых политипа: 3C, 5C, 6C и 11C. Параметры элементарных ячеек этих пирротинов и их составы приведены в табл. 1. В работе [175] приведены обоснования такого описания структуры пирротина на основании сверхъячеек соответствующих размеров.

Политип со структурой 3C. Структура 2A–3C (сокращенно 3C) была обнаружена в синтетических пирротинах с составом $Fe_{0,9}S_8$, закаленных от температуры 250–300°C [69, 118]. В более поздних работах [75, 124] структура 3C приписывалась синтетическим закаленным пирротинам с составом Fe_7S_8 . Это метастабильная сверхструктура, она наблюдалась только на синтетических быстроохлажденных пирротинах.

В структуре 3C заполненный катионный базисный слой с и базисный слой d_i , в котором 25% катионных позиций вакантны, закономерно чередуются. Общая последовательность базисных слоев, соответствующая при-

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки (в Å) гексагональных пирротинов со структурой 3C, 5C, 6C и 11C и моноклинного пирротина Fe_7S_8 (4C)

Структура	Состав	a	b	c
4C	Fe_7S_8	11,902 (8)*	6,859(5)	22,787(8)
3C	Метастаб. Fe_7S_8	6,8673(9)	—	17,062(2)
3C	Метастаб. Fe_7S_8	6,8652(6)	—	17,046(2)
5C	47,2 ат.% Fe	6,881(20)	—	28,68(10)
5C	47,37 ат.% Fe	6,8848(14)	11,9436(6)	28,6760(15)
5C	Fe_9S_{10}	6,90(2)	—	28,68(4)
6C	47,83 ат.% Fe	6,8950(2)	11,9536(4)	34,518(3)
11C	$Fe_{11}S_{12}$	6,874	11,91	63,2
11C	47,62 ат.% Fe	6,892	11,952	63,184
11C	47,70 ат.% Fe	6,891(8)	11,945(16)	63,2005 (77)

*Здесь и далее в таблицах в скобках приведены стандартные отклонения.

нятой модели структуры, имеет вид (рис. 16) $Ad_1BcAd_2BcAd_1\dots$. Такая структура характеризуется орторомбической симметрией. Элементарная ячейка содержит 48 ионов серы и 42 иона железа. Структурно-неэквивалентных позиций в анионной подрешетке четыре, в катионной — пять. Число катионных позиций, различающихся составом ближайших соседей, равно трем. Вероятность каждой из этих трех конфигураций для структурной модели типа 3С-политипа приведена в табл. 2.

Политип со структурой 6С. Структура 2А—6С (сокращенно 6С) обычно связывается с пирротинном $Fe_{11}S_{12}$ (47,83 ат.% Fe, $x = 0,083$). Упоминание об этом сверхструктурном типе впервые появилось в работе [66] при описании структуры природных пирротинов, позднее эта сверхструктура была отмечена в работе [121], в которой изучались и природные, и синтетические пирротины.

Детальные исследования монокристалла природного пирротина $Fe_{11}S_{12}$ [104] показали, что 6С-политип может быть отнесен к кристаллам моноклинной (псевдоорторомбической) симметрии (пространственная группа Fd и F^2/d). Элементарная ячейка этого политипа содержит 96 ионов серы и 88 ионов железа.

Основой модели структуры 6С является все та же плотноупакованная гексагональная анионная подрешетка. Катионная подрешетка представляет собой определенную последовательность чередования полностью заполненных базисных катионных слоев и слоев с известной концентрацией вакансий. Период чередования — 12 анионных слоев.

Первоначально принятая в литературе последовательность чередования анионных и катионных слоев выглядела так: $Ad_1BcAcBd_2AcBcAd_3BcAcBd_4AcBc$ и т.д. (2А—6С (I); (см. рис. 16), где с — заполненные катионные плоскости; d_i — катионные плоскости, у которых 25% позиций катионов вакантны (по типу Fe_7S_8) [148]. Такая структурная модель точно соответ-

$\beta,^\circ$	A	C	C/A	Литературный источник
90,26	3,4295(25)	5,6968(25)	1,661	[166]
90,00	3,4336(5)	5,6873(7)	1,656	[75]
90,00	3,4326(3)	5,6820(1)	1,655	[124]
90,00	3,44(1)	5,74(2)	1,668	[66]
90,00	3,4424(7)	5,7352(3)	1,666	[119]
—	3,450(10)	5,732(8)	1,664	[69]
90,00	3,4475(1)	5,7530(5)	1,669	[119]
90,00				[173]
90,00	3,446(5)	5,744(5)	1,667	[121]
90,00	3,4455(4)	5,7455(7)	1,668	[119]

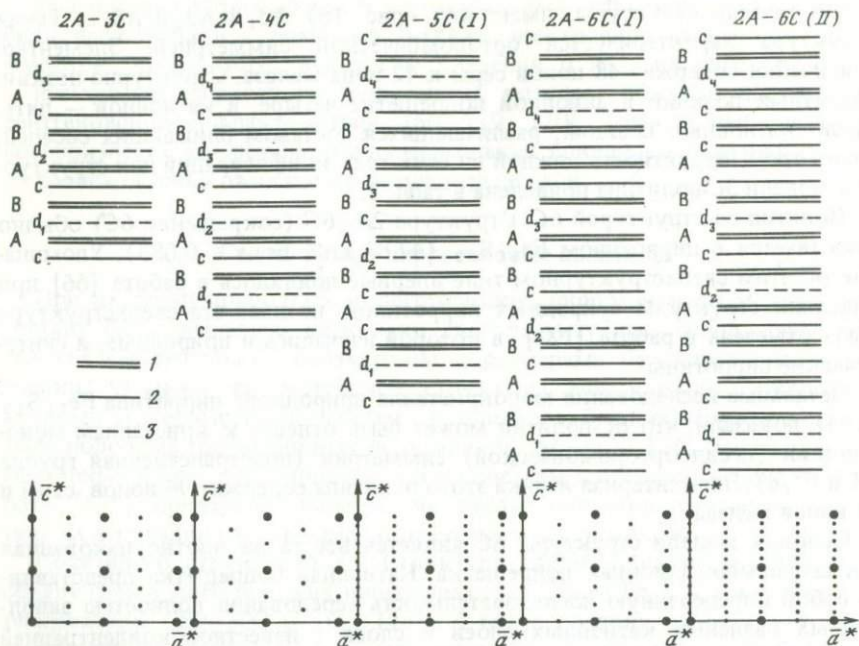


Рис. 16. Последовательность анионных и катионных слоев в моделях сверхструктур $2A-3C$, $2A-4C$, $2A-5C$ (I), $2A-6C$ (I), $2A-6C$ (II) и схемы их рентгенограмм; модели учитывают два типа катионных слоев – с и d

1 – S; 2 – Fe; 3 – Fe + 25% вакансий

стует составу $Fe_{11}S_{12}$. В качестве важнейшего аргумента в пользу выбора этой структурной модели в работе [148] указывается на критерий Е.Ф. Берто [62] – базисные дефицитные катионные плоскости не должны быть соседями. Заметим, что указанному критерию отвечает еще одна структурная модель – $2A-6C$ (II), образованная другим чередованием тех же базисных катионных плоскостей (см. рис. 16) и соответствующая тому же химическому составу. Ближний порядок, определяющийся числом позиций катионов в структуре с различающейся первой катионной координационной сферой, в этих двух структурных моделях различный. Результаты таких расчетов приведены в табл. 2.

Исследования 6C-политипа с помощью автоматического четырехкружного дифрактометра привели авторов [104] к структурной модели, существенно отличающейся от двух рассмотренных. По сравнению с моделью $2A-6C$ (I) ими были изменены концентрация вакансий в катион-дефицитных базисных слоях и их распределение в слое. Изменился и порядок чередования заполненных и дефицитных катионных плоскостей в структуре. Модель этой структуры ($2A-6C$ (III)) показана на рис. 17. Она характеризуется иной последовательностью чередования катионных слоев – после каждого заполненного катионного слоя следуют два дефицитных катионных слоя. Общая последовательность чередования базисных плоскостей такова: $Ae_1Ve_1AcVe_2Ae_2VcAe_3Ve_3AcVe_4Ae_4Vc$ и т.д. Концентрация вакансий в плоскостях e_i – 12,5%. Однако модель предусматривает не

Доля катионов, содержащих в ближайшем окружении различное число вакансий (n), для моделей различных сверхструктур и для пирротина $Fe_{0,9}S$ при хаотическом распределении вакансий

Модель	Состав	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
3C	$Fe_{0,875}S$	0,43	0	0,43	0	0,14
4C	$Fe_{0,875}S$	0,43	0	0,28	0	0,28
5C(I)*	$Fe_{0,9}S$	0,445	0	0,445	0	0,11
5C(II)*	$Fe_{0,9}S$	0,08	0,64	0,125	0,15	0
6C(I)*	$Fe_{0,915}S$	0,455	0	0,545	0	0
6C(II)*	$Fe_{0,915}S$	0,545	0	0,36	0	0,09
6C(III)*	$Fe_{0,915}S$	0,18	0,64	0,09	0,09	0
Хаос	$Fe_{0,9}S$	0,19	0,30	0,21	0,1	0,02

*Расчет сделан для частного случая в упрощающих предположениях о характере распределения вакансий в гексагональном слое (см. текст).

только это отличие плоскостей e_i от плоскостей d_i предыдущих моделей. Они отличаются и порядком распределения вакансий в плоскости — предполагается статистическое заполнение половины вакантных позиций в плоскостях d_i ионами Fe. На рис. 17 показан один из вариантов такого заполнения. Вновь заполненные катионные позиции отмечены звездочками. Типов плоскостей e_i , как и d_i , четыре. Состав пирротина, отвечающий данной структурной модели, — $Fe_{11}S_{12}$. Хотя рассмотренная модель не соответствует упомянутому критерию Е.Ф. Берто, авторы работы [104] считают эту модель правомерной, поскольку она адекватна полученным экспериментальным результатам. Одновременно они рассматривают доменную структурную модель 6C-политипа, составленную из агрегатов, соответствующих структурам 2A–6C (I) и 2A–6C (II), разделенных антифазной границей. Такая "составная" структурная модель в рентгеновском смысле оказывается идентичной структуре 2A–6C (III). В более поздней работе [177], в которой делается попытка представить пирротины как модулированные структуры, предпочтение было отдано модели 2A–6C (III).

В табл. 2 приведены результаты оценки параметров ближнего порядка для этой модели в таком упрощенном частном случае: 12,5% вакантных катионных позиций расположены в плоскостях упорядоченно, размещаясь на максимальном расстоянии друг от друга.

Сравнение трех рассмотренных структурных моделей для 6C-политипа с моделью хаотического распределения вакансий в структуре показывает, что модель 2A–6C (III) в смысле ближнего порядка наиболее близка к этой статистической модели.

Политип со структурой 5C. Структура 2A–5C (сокращено 5C) обычно связывается с пирротинами состава Fe_9S_{10} (47,37 ат. % Fe, $x = 0,1$). Впервые о возможности существования политипа с такой структурой сообщено в работе [175]. Позднее были опубликованы [66, 118] экспериментальные данные, подтвердившие гипотезу существования пирротинов 5C-политипа среди природных и синтетических объектов. Для этой структуры была

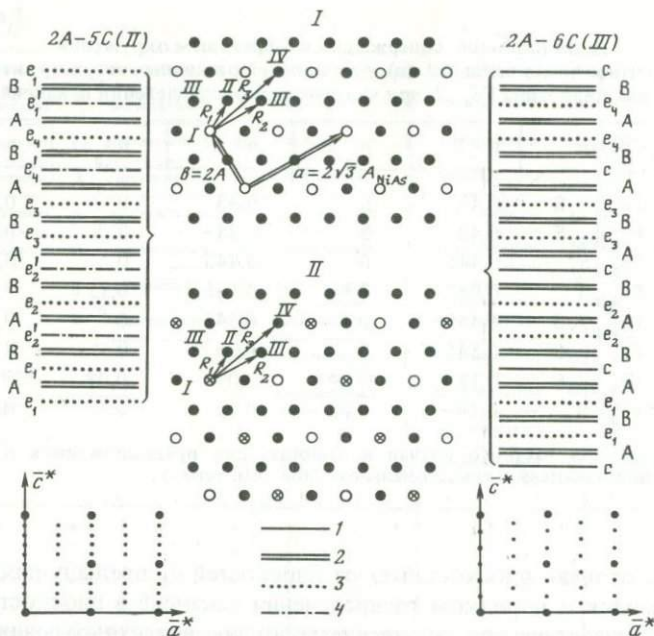


Рис. 17. Последовательность анионных и катионных слоев в моделях сверхструктур 2A-5C (II), 2A-6C (III) и схемы их рентгенограмм

I, II — расположение катионных вакансий в базисных плоскостях типа d_i (I) и e_i (II); 1 — Fe; 2 — S; 3 — Fe + 12,5% вакансий; 4 — Fe + 6,25% вакансий

предложена орторомбическая элементарная ячейка, содержащая 80 ионов серы и 72 иона железа.

Основой структурной модели 5C-политипа, как и всех политипов пирротинов, является гексагональная плотная упаковка анионов. В первоначально принятой модели в качестве катионной подрешетки рассматривался набор катионных гексагональных сеток со следующей последовательностью чередования [172]: заполненный катионный базисный слой, содержащий 25% вакантных катионных позиций, два заполненных катионных слоя, слой, содержащий 25% вакантных катионных позиций, и т.д. Общая последовательность базисных слоев, соответствующая такой модели структуры, имеет вид: $Ad_1 BcAcBd_2 AcBd_3 AcBcAd_4 BcAd_1$ и т.д. (см. рис. 16). Результаты расчета параметров ближнего порядка для этой структурной модели, обозначенной 2A-5C (I), приведены в табл. 2. Характерной особенностью модели является наличие ионов Fe, имеющих в первой катионной координационной сфере четыре вакансии: предложенная последовательность слоев содержит элементы структуры Fe_7S_8 — чередования типа $Ad_4 BcAd_1$.

Структурная модель 2A-5C (I) соответствует составу $Fe_{0,9}S$ и не противоречит критерию Е.Ф. Берго, согласно которому базисные дефицитные катионные слои не могут соседствовать в структуре. Однако она не согласуется с экспериментальными данными, полученными с помощью электронной микроскопии высокого разрешения [141].

Можно указать еще одну структурную модель 5C-политипа, о которой

упоминается в [177]. Модель основана на неопубликованных результатах изучения пирротина с 5С-структурой на автоматическом четырехкратном дифрактометре. Это структура 2А–5С (II), схематически изображенная на рис. 17. Модель предполагает наличие в структуре двух типов базисных катионных плоскостей, содержащих 12,5% (e_i) и 6,25% (e_i') катионных вакансий. В ней, как и в модели структуры 2А–6С (III), предполагается, что в плоскостях e_i и e_i' вакансии распределены хаотически по позициям d_i . Структурная модель имеет следующую последовательность чередования базисных катионных плоскостей: $e_1 e_1' e_2' e_2 e_3 e_3' e_4 e_4' e_1 e_1' e_2' e_2$ и т.д. Лучшим образом согласуясь с дифрактометрическими данными, эта модель не отвечает обсуждавшейся выше принципиальной модели. Результаты расчетов параметров ближнего порядка, отвечающего модели 2А–5С (II), приведены в табл. 2. Эти расчеты, как и в случае модели 2А–6С (III), проведены для частного случая упорядоченного расположения катионных вакансий.

Политип со структурой 11С. Этому пирротиновому поли типу обычно приписывается состав $Fe_{10}S_{11}$ (47,92 ат.% Fe, $x = 0,094$). Поли тип впервые обнаружен при изучении природных пирротинов [173]. Впоследствии этот структурный тип был идентифицирован в ряде работ [119, 120, 148, 177]. Структурная модель этого поли типа обычно рассматривается как строгое чередование сочетаний катионных базисных слоев 5С- и 6С-поли типов. В литературе упоминаются [177] две структурные модели 11С-поли типа: модель, образованная суперпозицией структурных моделей 2А–5С (I) и 2А–6С (II), и модель, образованная суперпозицией структурных моделей 2А–5С (II) и 2А–6С (III). Интересно отметить, что авторам последней работы не удалось обнаружить каких-либо структурных различий между пирротинами со структурой 11С и пирротинами с неинтегральной структурой NC-поли типа с $N = 5,54$. Более того, в некоторых работах [117] к неинтегральным NC-поли типам относят также 5С- и 6С-сверхструктуры.

Неинтегральные пирротиновые поли типы

Под неинтегральными (несоизмеримыми) структурами подразумеваются структуры, рентгенограммы вращения которых характеризуются появлением "небрэгговских" отражений – спутников. Этот условный термин отражает тот факт, что период между максимумами, свойственными базовой структуре, и расстояние между наблюдающимися на рентгенограммах парами спутников не могут быть связаны пропорцией целых чисел.

NC-поли типы. Впервые такие пирротиновые фазы были описаны в работах [118, 125] преимущественно для синтетических пирротинов, изученных рентгеновскими монокристалльными методами. Наблюдались два типа несоизмеримых пирротиновых структур. Один из них обнаружен в сульфидах железа с составами от $Fe_{0,935}S$ до $Fe_{0,975}S$. Для этой структуры характерно удвоение элементарной ячейки вдоль оси \bar{a} ($a = 2A$). Параметр c , если его определять по расстоянию между сверхструктурными рефlekсами, не может быть выражен в величинах, кратных параметру c базовой ячейки. Его величина линейно зависит от состава, изменяясь от 3,4С до 6,3С. Позднее эта структура была названа NC-сверхструктурой [128].

Рентгеновские монокристалльные прецессионные съемки [119] показали, что наличие спутательных рефлексов, расстояние между которыми вдоль оси c^* , нецелочисленно связано с периодом основной структуры, характерно и для природных пирротинов. Авторам работы [120] удалось выделить (в одном образце) 19 зерен различных NC-политипов пирротинов, для которых значение N изменялось от 5,38 до 5,80.

Наиболее часто, по мнению авторов работы [119], в природе встречаются пирротиновые политипы NC в проростках с троилитом и моноклинным пирротинном. В ассоциациях с троилитом ими были обнаружены пирротины с $N = 5,54 \pm 0,02$; $5,76 \pm 0,01$ и 6. В ассоциациях с Fe_7S_8 были найдены политипы с $N = 4,88$; 4,94 и 5. Во всех изученных ассоциациях не было обнаружено ни одного зерна, в котором FeS или Fe_7S_8 сосуществовали бы одновременно более чем с одним NC-политипом гексагональных пирротинов.

Природные гексагональные пирротины, которые часто относят к NC-политипам ($N = 5-6$), являются антиферромагнетиками [172].

NA-политипы. Другим сверхструктурным пирротиновым типом являются NA-политипы. Размер элементарной ячейки структуры таких пирротинов представляют как $NA, 3C$, где N может быть различным — от 20 до 45. Впервые сообщение о такой сверхструктуре появилось в [118]. Характерные для него спутательные отражения наблюдались на порошковых рентгенограммах синтетических метастабильных пирротинов, по составу близких к Fe_9S_{10} , резко охлажденных от $t \sim 300^\circ C$. Измерения проводились при комнатной температуре. Позднее [76] спутательные NA-политипа наблюдались и на рентгенограммах синтетических метастабильных монокристаллов $(Ni, Fe)_{1-x}S$ [76]. Концентрационная область существования этих сульфидов весьма широка: $(Ni, Fe)_{0,845}S - (Ni, Fe)_{0,968}S$. Относительное содержание ионов Ni в них варьировало от 0 до 60%. В этой работе отмечено отсутствие на рентгенограммах каких-либо специфических особенностей, связанных со значительным количеством ионов Ni в структуре.

Область относительной устойчивости NA-политипов в системе Fe—S впервые определена в работе [128]. Результаты этих исследований проиллюстрированы рис. 18. По данным этой работы, область устойчивости NA-политипов ограничена интервалами составов $Fe_{0,91}S - Fe_{0,90}S$ и температур 180—290°C.

Несколько позднее аналогичная фазовая диаграмма была предложена в [150]. В основу этой диаграммы были положены данные С.А. Кисина [103]. По сведениям, приведенным в [76], эти исследования выполнялись с применением рентгеновской прецессионной высокотемпературной камеры, снабженной электрохимической ячейкой $Ag|AgI|Ag_{2+x}S$. Температура верхнего предела стабильности NA-политипов, полученная в исследованиях С.А. Кисина, не превышает 250°C.

В работе, выполненной с использованием монокристаллов пирротинов, полученных гидротермальным синтезом [156], эта температура оказалась еще ниже. Весь температурный интервал устойчивости сверхструктуры NA составил 194—219°C. Концентрационный интервал, соответствующий этому пирротиновому типу, также оказался весьма узким: 47,33—47,44 ат.% Fe ($Fe_{0,902}S - Fe_{0,898}S$). В этой работе впервые экспериментально наблюдались двухфазные области, в которых NA-политипы сосу-

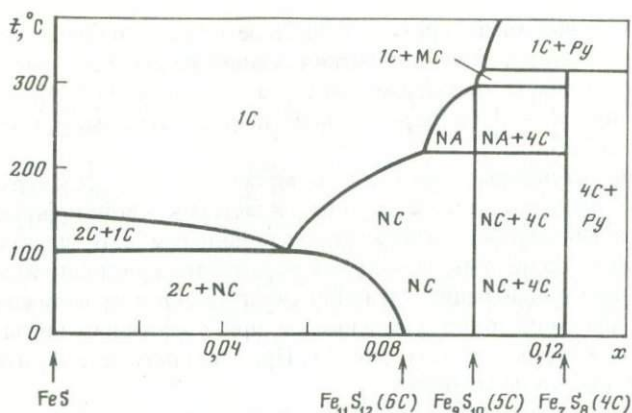


Рис. 18. Фазовые отношения в пирротиновой области системы Fe-S ниже 320°С с учетом сверхструктур NA и NC, по [128]

существовали с 1С- и 4С-пирротиновыми фазами. Несмотря на то что данная работа выполнена очень тщательно, с учетом возможных кинетических изменений, авторы не уверены, что полученная ими диаграмма отвечает стабильным фазовым отношениям в системе Fe-S.

Правила погасания для структурных рефлексов NA-политипов внешне сходны с правилами погасания, ожидаемыми для пространственной группы структуры NiAs. Исключение составляют отражения 001_{NiAs} и $00\bar{1}_{\text{NiAs}}$, наличие которых на рентгенограммах вращения для пирротинов с простой структурой NiAs исключается осью вращения шестого порядка. Присутствие этих отражений указывает на неэквивалентность соседних базисных катионных слоев. Таким образом, присутствие этих отражений на экспериментальных рентгенограммах может рассматриваться как тестовый признак сверхструктуры NA. Для NC-политипов, как и для пирротинов с простой структурой NiAs, рефлексы 001 и $00\bar{1}$ запрещены.

Основные структурные разновидности метастабильного твердого раствора Fe_{1-x}S

Метастабильный твердый раствор Fe_{1-x}S , существующий в широком диапазоне составов (до $x = 0,15$), может образовывать различные сверхструктуры в зависимости от состава и условий формирования кристаллической структуры.

В этом разделе рассмотрены только те структурные модификации метастабильных сульфидов, которые фиксируются при быстром охлаждении от температуры синтеза ($\sim 600\text{--}800^\circ\text{C}$). Для таких "высокотемпературных" метастабильных пирротинов удастся достаточно отчетливо выявить смену типа ближнего порядка при изменении концентрации. Для этих пирротинов в гл. 1 была приведена "метастабильная" фазовая диаграмма (см. рис. 11).

Структурная модификация 2C (Po I). Структурная модификация 2C (троилитовая сверхструктура, Po I) характерна для пирротинов с малой

концентрацией вакансий, причем область ее метастабильной устойчивости линейно расширяется при понижении температуры (см. рис. 11). При $t \sim 20^\circ\text{C}$ эта область охватывает интервал $0 \leq x \leq 0,05$. Конечный член этого ряда при $x = 0$ по порошковым дифрактограммам неотличим от стабильного $\alpha\text{-FeS}$.

Появление катионных вакансий в метастабильной 2C-сверхструктуре приводит к тому, что часть катионных кластеров, свойственных решетке троилита, оказываются "недоукомплектованными". В первую очередь это приводит к появлению локальных нарушений кристаллической решетки. Изменение концентрации катионов сказывается и на величине параметра C , который монотонно уменьшается при увеличении числа вакансий ионов железа в структуре (см. рис. 2). При этом параметр A элементарной ячейки практически не меняется.

Увеличение концентрации вакансий в интервале составов, отвечающем модификации 2C, отчетливо проявляется и во внешнем виде мёссбауэровского спектра [77] — его компоненты монотонно уширяются и становятся асимметричными. Это указывает на появление в структуре неэквивалентных катионных позиций, хотя "статистически" структура по-прежнему характеризуется единственной правильной системой точек, образующей катионную подрешетку.

Время жизни метастабильной 2C-модификации существенно зависит от состава и температуры: при $t \sim 60^\circ\text{C}$ часто исчисляется секундами и минутами, при комнатной температуре фаза может сохраняться в течение месяца. Как правило, чем ниже концентрация вакансий, тем фаза менее устойчива. Некоторые особенности кинетики распада метастабильной структуры 2C приведены в гл. 4 и 5.

Структурная модификация 1C (Po II). Для метастабильного твердого раствора Fe_{1-x}S с составом $x = 0,05\text{--}0,13$ характерна структура типа NiAs (1C-структура, Po II). Обычная порошковая дифрактограмма такого пирротина содержит полный набор рефлексов, соответствующих базовой структуре NiAs. По существу, это структура типа NiAs без каких-либо осложнений, принятая за базовую модельную, на которой основаны все разновидности сверхструктур в пирротинах.

Катионные вакансии в этих пирротинах статистически распределены по октаэдрическим узлам, образующим единственную правильную систему точек. Это приводит к тому, что кристалл в целом сохраняет симметрию структуры NiAs. Локальные поля на разных ионах железа, однако, существенно различны, что обнаруживается по сильному уширению компонент мёссбауэровского спектра. Поскольку вариации локальных полей возникают в результате изменения ближайшего окружения ионов железа, казалось бы, появляется принципиальная возможность определить количество и относительную "популярность" различных катион-катионных конфигураций в структуре по мёссбауэровским спектрам. Более подробно этот вопрос рассмотрен в гл. 3.

**Упорядочение вакансий в метастабильном
твердом растворе Fe_{1-x}S**

При высокой концентрации вакансий ($x \geq 0,1$) на дифрактограмме "высокотемпературных" метастабильных пирротинов, кроме рефлексов общего положения, характерных для базовой структуры, появляются слабые дополнительные рефлексы. На текстуре типа 001 удается, в частности, уверенно наблюдать базисные сверхструктурные рефлексы (рис. 19) с индексами 001 и 003 (в индексах базовой структуры).

Приведем фрагменты дифрактограмм двух таких пирротинов — $\text{Fe}_{0,883}\text{S}$ и $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$, хранившихся пять лет (рис. 20). Состав их оценен

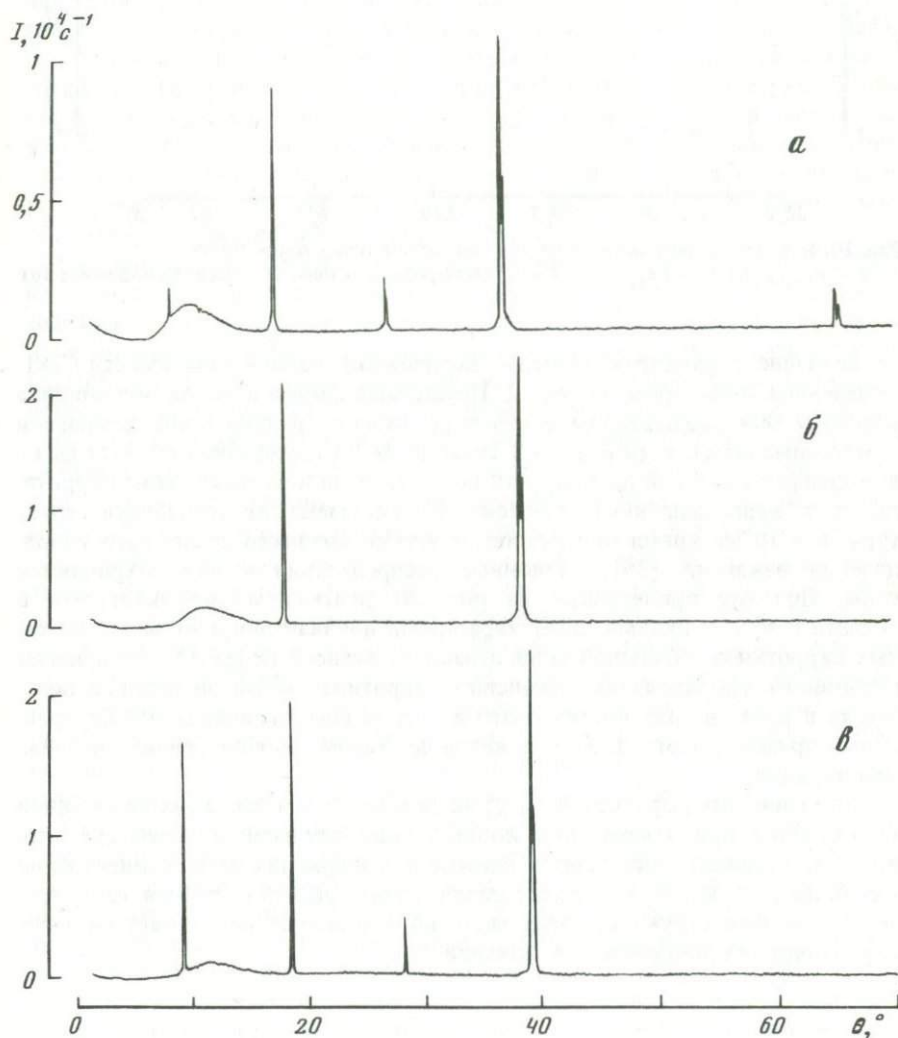


Рис. 19. Дифрактограммы текстурированных препаратов (текстуры типа 001) метастабильных пирротинов

a — FeS ; *б* — $\text{Fe}_{0,915}\text{S}$; *в* — $\text{Fe}_{0,88}\text{S}$

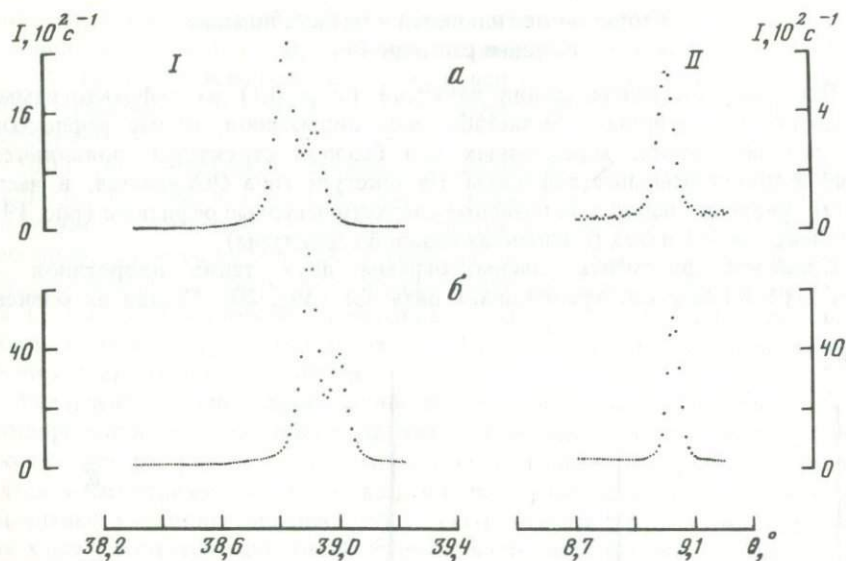


Рис. 20. Фрагменты дифрактограмм двух метастабильных пирротитов
а — $\text{Fe}_{0,883}\text{S}$; *б* — $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$; *I* — область рефлекса 004; *II* — область рефлекса 001

по величине параметра C с учетом экстраполированной зависимости $C(x)$, отмеченной пунктиром на рис. 2. Правильная форма и малая полуширина рефлекса 004 указывают на то, что пирротиты сохранились как химически гомогенные фазы, хотя $\text{Fe}_{0,883}\text{S}$ "находится" в двухфазной области фазовой диаграммы. Судя по тому, что после синтеза и закалки такие пирротиты дают "нерасщепленный" рефлекс 102, т.е. имеют гексагональную структуру, и в то же время обнаруживают четкие признаки послойного упорядочения вакансий [26], катионные распределения в них сохраняются годы. Поэтому приведенные на рис. 20 фрагменты дифрактограмм в области $\theta \approx 9^\circ$, видимо, дают характерный признак для всех метастабильных пирротитов с большой концентрацией вакансий ($x \gtrsim 0,1$). Это признак послойного упорядочения вакансий в пирротитах, который можно использовать в качестве диагностического и считать синонимичным мёссбауэровскому признаку (см. гл. 3) — появлению "четных конфигураций" в ближнем порядке.

Интенсивность рефлекса 001_{NiAs} на дифрактограммах таких пирротитов уменьшается при уменьшении концентрации вакансий в структуре, что, видимо, отражает постепенное снижение контрастности в концентрации катионных вакансий в чередующихся слоях. Для построения геометрической модели структуры этих частично упорядоченных метастабильных пирротитов нет достаточных оснований.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРРОТИНОВ МЕТОДОМ
ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА

Метод ЯГР относится к физическим методам, которые допускают применение при различной полноте и строгости использования информации. Этот относительно "молодой" метод, открытый в 1958 г. Рудольфом Мёссбауэром, позволил провести глубокую ревизию представлений в ряде областей физики и химии в одних случаях благодаря своей простоте и доступности, в других — благодаря глубине и универсальности информации. Работы, выполненные на пирротинах с использованием метода ЯГР, сильно отличаются как по детальности и глубине интерпретации собственно экспериментальных спектров, так и по характеру решаемых задач. Будучи антиферромагнетиком, пирротин с его разнообразием структурных разновидностей оказался хорошей моделью для изучения природы магнитных взаимодействий и выявления связи между тонкими особенностями структуры и характером магнитных взаимодействий. Не случайно в одном из ранних обзоров по магнетизму [20] пирротины наряду с окислами обсуждаются в числе типичных антиферромагнетиков.

Уже в первых работах на основе мёссбауэровских спектров было получено прямое доказательство ощутимых различий в величине сверхтонкого магнитного поля на ядрах железа в разных узлах структуры пирротина. В моноклинном Fe_7S_8 , например, удается выделить парциальные спектры каждой из четырех кристаллографически неэквивалентных катионных позиций в структуре [37, 171]. На этом примере наиболее отчетливо проявляются возможности метода ЯГР для изучения ближнего порядка в сложных магнитоупорядоченных системах. При большом разнообразии структурных разновидностей и обозначившемся бессилии дифракционных методов в строгом определении некоторых из них эти возможности казались крайне заманчивыми — появились работы, где были предприняты попытки по мёссбауэровским спектрам определить характер распределения катионных вакансий в пирротинах с различной структурой [4, 28, 82, 97].

Другое направление, где эффект Мёссбауэра получил применение при изучении пирротинов, — их спиновая структура и магнитные фазовые превращения. Здесь метод ЯГР составил конкуренцию более дорогостоящему методу нейтронной дифракции, позволив в некоторых случаях получить более полную и надежную информацию о спиновой структуре пирротинов и ее изменениях при фазовых переходах [82].

Отметим, наконец, принципиальную работу [84], в которой при детальном анализе спектра троилита (кажущегося на первый взгляд тривиальным) было обнаружено, что положение его компонент не укладывается в простейшую схему ядерных уровней для ядра со спином $I = 3/2$, используемую до сих пор в большинстве мёссбауэровских исследований магнитных объектов. Авторы этой работы доказали необходимость более строгого подхода к мёссбауэровским спектрам магнитоупорядоченных систем, предложили схему ядерных уровней, более последовательно учитывающую их структуру в случае комбинированного магнитно-дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия.

Мёссбауэровский спектр поглощения обусловлен переходами в ядре, структура энергетических уровней которого зависит от характера взаимодействия "мёссбауэровского" иона с окружающими этот ион соседями. В антиферромагнитных кристаллах, какими при комнатной температуре являются все пирротины, структура ядерных уровней определяется в первую очередь величиной эффективного магнитного поля в области ядра. В этом случае локальные электрические поля лишь незначительно смещают подуровни магнитного мультиплетта (см., например, [42]).

Магнитно-дипольное взаимодействие. Ядра со спином $I > 0$ имеют магнитный дипольный момент μ , который может взаимодействовать с магнитным полем H . Это взаимодействие описывается гамильтонианом $\mathcal{H} = -\vec{\mu} \vec{H} = -g_N \beta_N I \vec{H}$, где g_N — ядерный g -фактор; $\beta_N = eh/2Mc$ — ядерный магнетон Бора; M — масса ядра. Используя теорию возмущений, в первом приближении для уровней энергии ядра можно получить

$$E_n = -\mu H m_I / I = -g_N \beta_N H m_I.$$

Магнитное взаимодействие расщепляет уровень ядра, имеющего спин $I > 1/2$ (ядерный эффект Зеемана), на $2I + 1$ эквидистантных подуровней (рис. 21). Каждый такой подуровень характеризуется квантовым числом (проекцией магнитного момента ядра) $m_I = I, I - 1, \dots, I$. Возбужденное состояние ядра ^{57}Fe со спином $I = 3/2$ расщепляется в магнитном поле на четыре эквидистантных подуровня — с $m_I = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$. Основное состояние со спином $I = 1/2$ расщепляется на два — с $m_I = +1/2$ и $-1/2$. Подуровни перечислены в порядке возрастания их энергии, определяемом знаком g -фактора для каждого данного ядерного уровня.

Таким образом, каждое из двух состояний ядра ^{57}Fe , имеющих магнитный дипольный момент, расщеплено на подуровни в результате взаимодействия ядра с магнитным полем. Это магнитное поле может быть приложено извне на образец в целом (внешнее магнитное поле) или возникать в кристалле в результате внутрикристаллических взаимодействий между ионами, имеющими собственный магнитный момент (внутреннее магнитное поле). Во втором случае ядро ^{57}Fe оказывается удобным зондом для оценки локальных полей в различных кристаллографических катионных позициях, занимаемых ионами железа, что часто позволяет уверенно определять количество неэквивалентных узлов в структуре.

Переход с одного из подуровней основного состояния ядра на подуровень возбужденного состояния в эксперименте осуществляется в результате поглощения (невозбужденным ядром) γ -кванта требуемой энергии. Этот γ -квант испускается мёссбауэровским источником. Изменения энергии γ -квантов добиваются, перемещая источник с требуемой скоростью.

Для магнитно-дипольного излучения, каким является излучение ^{57}Fe ($\Delta I = 1$), возможны лишь переходы между такой парой подуровней, для которой проекция магнитного квантового числа отличается не более чем на единицу ($\Delta m = 0, \pm 1$). Так получается "магнитный секстиплет" — спектр из шести компонент (переходы $1-6$ на рис. 21) вместо восьми, которые можно было бы ожидать, если бы не правило запрета на переходы с $\Delta m = 2$ (переходы 7 и 8).

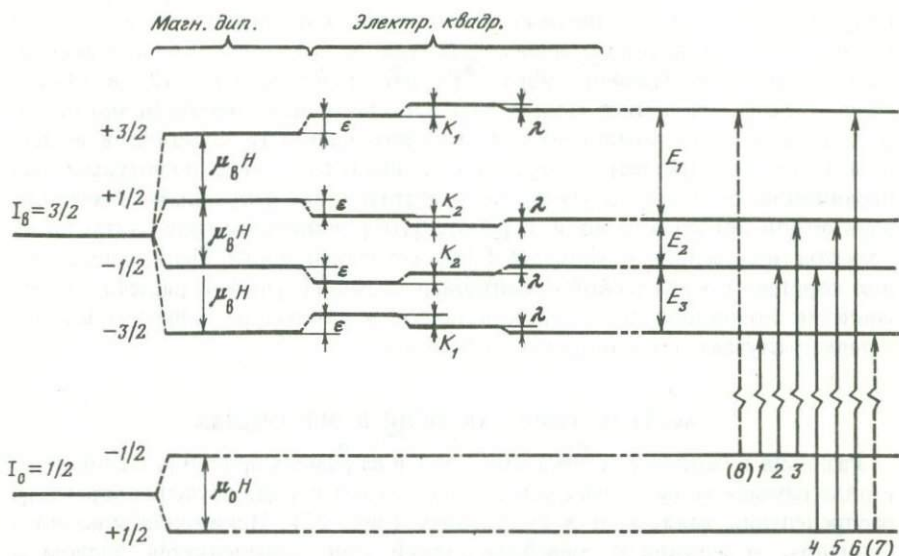


Рис. 21. Структура ядерных уровней ядра ^{57}Fe в основном ($I=1/2$) и возбужденном ($I=3/2$) состоянии в случае комбинированного взаимодействия. Показаны переходы между уровнями, наблюдаемые в мёсбауэровском спектре. ϵ , K_1 и K_2 , λ – поправки первого, второго и третьего порядка в рамках теории возмущений [52, 84]

Комбинированное взаимодействие. Реально на положение ядерных уровней возбужденного состояния ядра ^{57}Fe , спин которого равен $3/2$, всегда влияет и неоднородное электрическое поле. При одновременном присутствии магнитно-дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия подуровни возбужденного состояния (со спином $I=3/2$) эквидистантными не остаются. Если тензор градиента электрического поля (ГЭП) аксиально-симметричен, подуровни возбужденного ядра ^{57}Fe с $m_I = \pm 3/2$ смещаются вверх (при $V_{zz} > 0$), а подуровни с $m_I = \pm 1/2$ – на ту же величину вниз (см. рис. 21). Величина этого смещения зависит от угла (β) между главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля. В этом случае (в первом порядке теории возмущений) положение подуровней дается выражением

$$E = -g_N \beta_N H m_I + (-1)^{|m_I| + 1/2} (eQ V_{zz}/8) (3 \cos^2 \beta - 1).$$

В общем случае комбинированного взаимодействия (при неаксиальном ГЭП) интерпретация мёсбауэровского спектра становится более сложной. Задача вычисления параметров сверхтонкой структуры (СТС) мёсбауэровского спектра ^{57}Fe по заданным параметрам локального поля в общем случае комбинированного взаимодействия была рассмотрена в работах [96, 107]. Решение этой "прямой задачи" требует нахождения собственных значений и собственных функций спин-гамильтониана для мёсбауэровского ядра в основном и возбужденном состоянии. Для определения положения всех компонент СТС достаточно определить собственные значения гамильтониана, волновые функции необходимы для вычисления интенсивностей компонент. Для ядра ^{57}Fe в основном состоянии (спин $I = 1/2$)

получение собственных значений и собственных функций в самом общем случае комбинированного взаимодействия не представляет затруднений. Однако для возбужденного ядра ^{57}Fe , имеющего спин $I = 3/2$, в общем случае задача в принципе может быть решена лишь численными методами. В итоге положение компонент СТС и их интенсивности находятся в численном виде, и результаты могут быть приведены в виде номограмм для ограниченного числа случаев, соответствующих избранным значениям параметров локального поля. В работе [107] приведены результаты таких расчетов положения компонент СТС, а интенсивности были вычислены для порошка с хаотической ориентацией частиц. Результаты расчетов интенсивности компонент для монокристаллов в литературе приводятся лишь в редких случаях для конкретных объектов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАКАНСИЙ В ПИРРОТИНАХ

Различия в параметрах локальных полей на разных позициях в структуре в ряде случаев могут быть с успехом использованы для изучения характера распределения вакансий в пирротинах (рис. 22). Искажение анионного полиэдра, содержащего мёссбауэровский ион, определяется числом и взаимным расположением катионных вакансий в его ближайшем окружении, что должно отражаться на параметре квадрупольного расщепления. Однако оказалось, что не эти различия в параметрах СТС мёссбауэровского спектра дают возможность различать ионы Fe^{2+} , находящиеся в разных структурных положениях кристалла пирротина. Различать неэквивалентные структурные позиции ионов Fe^{2+} в пирротинах позволяет главным образом значительный контраст в величине сверхтонкого магнитного поля из-за разной плотности неспаренных S -электронов на ядрах ^{57}Fe , находящихся в различных позициях кристалла. Именно разная величина сверхтонкого магнитного поля часто действительно позволяет разложить суммарный спектр на "парциальные" спектры, характерные для нескольких типичных координаций ионов Fe^{2+} , реализующихся в структуре пирротина. Обнаружено это было при изучении моноклинного Fe_7S_8 [83, 110], для которого методом рентгеноструктурного анализа ранее были определены (см. гл. 2) четыре типа катионных позиций, занимаемых ионами Fe^{2+} .

Ближний порядок в моноклинном пирротине Fe_7S_8 . При комнатной температуре в спектре Fe_7S_8 отчетливо видны по крайней мере три секступлета, внешние компоненты которых прекрасно разрешены (см. рис. 22, з). Простое сопоставление с особенностями структурных позиций катионов в структуре Fe_7S_8 (см. гл. 2) позволяет выявить соответствующие этим трем секступлетам три типа позиций: не имеющие вакансий в ближайшем "магнитном" окружении (позиции K_1 и K_2), имеющие две такие вакансии (позиция M) и имеющие четыре вакансии (позиция N). Правда, при понижении температуры (рис. 23) первый из секступлетов (с наибольшим сверхтонким полем) расщепляется на два, и выясняется, что ионы в позициях K_1 и K_2 , не имеющие по соседству (в соседних плоскостях) вакансий, дают два различных секступлета. В наиболее тщательных работах, выполненных на хороших современных спектрометрах, и при комнатной температуре спектр моноклинного Fe_7S_8 удается разложить на четыре секступлета.

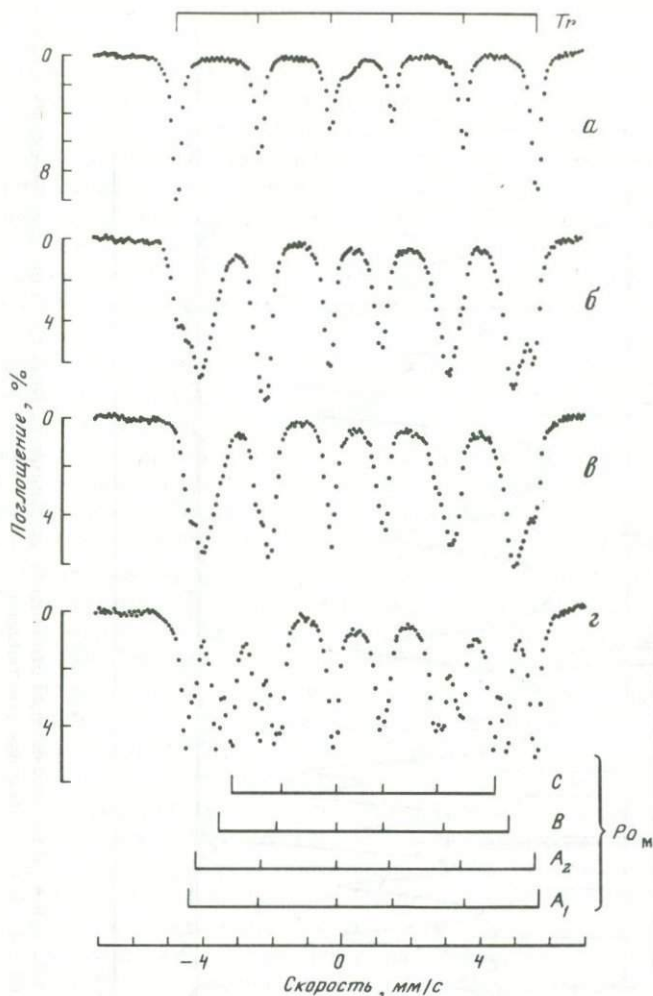


Рис. 22. Мёссбауэровские спектры ($T = 300$ К) природных пирротитов
 а — FeS; б — $0,95 \text{ Fe}_{0,912}\text{S} + 0,05 \text{ FeS}$; в — $\text{Fe}_{0,902}\text{S}$; г — Fe_7S_8

Так, благодаря удачному стечению обстоятельств четыре магнитных секступлета в мёссбауэровском спектре удалось отнести к четырем известным кристаллографическим позициям ионов Fe^{2+} в структуре. Для "парциальных" спектров этих ионов определяющим отличием является разница в величине сверхтонкого магнитного поля на ядре ^{57}Fe , определяемой главным образом количеством сверхобменных связей по цепям Fe—S—Fe, которое уменьшается при появлении в ближнем соседстве катионных вакансий — двух для позиции М (секступлет В) и четырех для позиции N (секступлет С).

Относительное количество позиций K_1 , K_2 , М и N в кристалле (1:0,5:1:1; см. гл. 2) благополучно повторяют относительные интенсив-

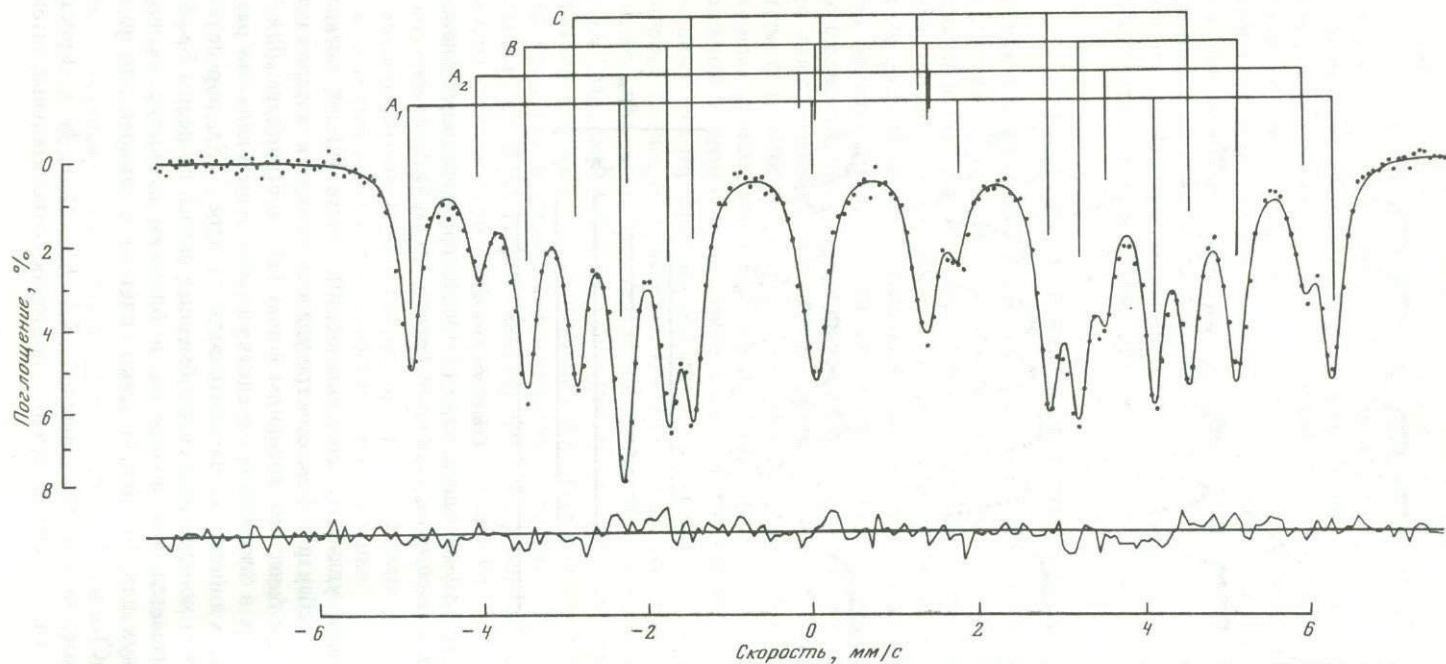


Рис. 23. Спектр моноклинного Fe_7S_8 при 82 К и кривая, отражающая отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой, полученной при аппроксимации спектра (A_1 , A_2 , B, C – магнитные секступлеты)

ности соответствующих четырех секступлетов A_1 , A_2 , B и C (см. рис. 23, табл. 5).

Конкретный анализ показывает, что не каждая ближайшая катионная вакансия существенно уменьшает величину сверхтонкого поля на ядре "центрального" иона. Лишь участвующие в сверхобменном взаимодействии с этим ионом партнеры так сильно влияют на величину эффективного магнитного поля. К ним относятся только те ионы Fe^{2+} из ближайшего окружения, для которых угол цепи $Fe-S-Fe$ наиболее близок к 180° ($\gamma = 135^\circ$, см. гл. 2). Таких соседей у каждого иона Fe^{2+} в структуре любого пирротина 12, и именно отсутствие катиона в одной из этих 12 позиций стоит "центральному" иону потери в величине сверхтонкого поля 10–15 кЭ.

Первые две координации (секступлеты A_1 и A_2) с наибольшей величиной магнитного поля не имеют вакансий на позициях этих 12 соседей, разница в магнитном поле для них менее значительна, хотя и в этом случае она очевидна, особенно при низкой температуре (см. табл. 5). Для четырех позиций в моноклинном Fe_7S_8 заметны различия и в параметрах СТС, связанных с электрическим квадрупольным взаимодействием, — характер искажения анионных полиэдров существенно различен. Для позиций K_1 и K_2 (секступлеты A_1 и A_2), не имеющих вакансий в ближайшем "магнитном" окружении, характерна, например, специфическая температурная зависимость параметра квадрупольного расщепления. Это необязательно должно означать зависимость от температуры значительную деформацию анионных полиэдров для этих двух позиций, а скорее объясняется перераспределением с температурой электронной плотности собственных d -электронов ионов Fe^{2+} , что может привести к изменению взаимной ориентации главных осей тензора ГЭП и спина иона железа. В работе [29] высказывалось предположение, что спины одной из "подрешеток" (в наших обозначениях секступлеты A_1 и A_2) при понижении температуры от 300 до 88 К изменяют свою ориентацию на 90° . Основанием для этого предположения послужило большое различие величины квадрупольного сдвига¹ при этих двух температурах в этих двух секступлетах. Более тщательные измерения, в том числе на монокристаллах, показывают, однако, что заметного отклонения спиновой структуры от коллинеарной не наблюдается ни для одной из подрешеток Fe_7S_8 . В спектрах монокристаллов с различной ориентацией (рис. 24) относительные интенсивности компонент для всех четырех секступлетов примерно одинаковы, причем интенсивность компонент внутри каждого из секступлетов практически не изменяется в диапазоне температур от 300 до 200 К. Отсюда можно заключить, что специфическая температурная зависимость параметра квадрупольного расщепления для позиций K_1 и K_2 объясняется, очевидно, изменением с температурой ориентации главных осей тензора ГЭП, а не переориентацией спинов. Такое естественное объяснение в литературе не приводилось.

¹ При 300 К в работе [29] к позициям K_1 и K_2 был отнесен один секступлет, для которого было определено $4e = +0,31 \pm 0,03$ мм/с. При 88 К эти позиции дали два разрешающихся секступлета с $4e = -0,11 \pm 0,03$ и $4e = +0,68 \pm 0,06$ мм/с и относительной интенсивностью $0,83 \pm 0,1$ и $0,52 \pm 0,2$ соответственно.

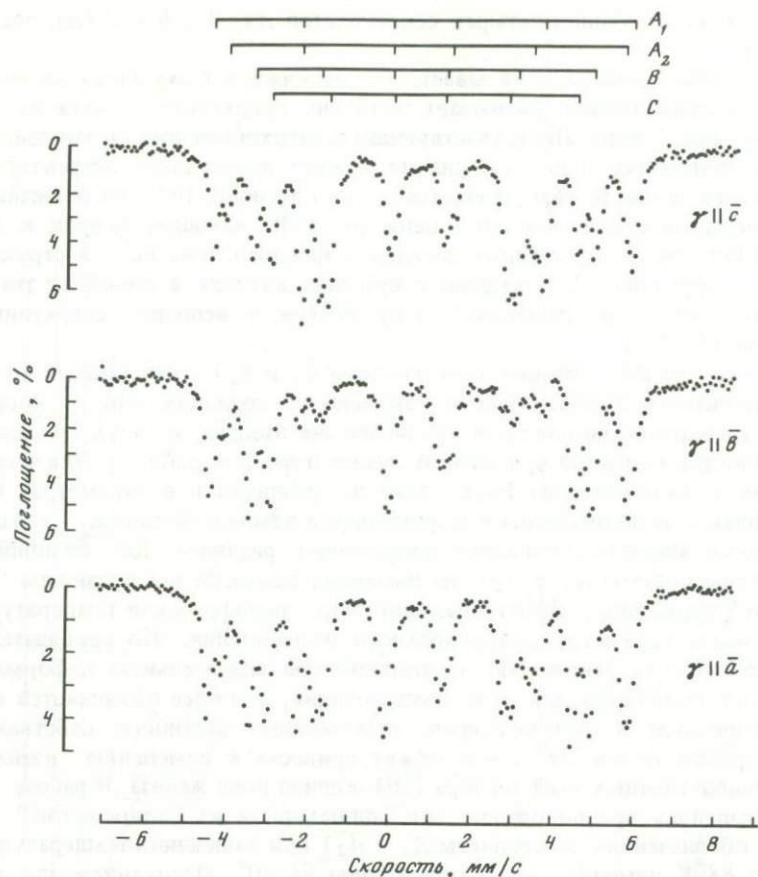


Рис. 24. Спектры трех монокристаллов Fe_7S_8 при 224 К. Параллельно оси спектрометра ориентированы оси \bar{c} , \bar{b} , \bar{a} монокристаллов

Заметим, что позиции K_1 и K_2 вообще более чувствительны к степени совершенства кристаллической структуры Fe_7S_8 . Компоненты в спектре порошка с обычным для мёссбауэровских образцов размером частиц 20–50 мкм заметно уширены по сравнению со спектрами монокристаллов, имеющих обычно форму пластинки толщиной ~ 100 мкм. Особенно заметно это отличие на 1-й и 5-й компонентах спектра подрешеток K_1 и K_2 , спектры которых на хорошем спектрометре достаточно уверенно разрешаются при температурах $T \lesssim 225$ К, и определить их полуширину можно достаточно точно. Компоненты подрешеток M и N в спектрах порошка уширяются слабее. Очевидно, при измельчении пирротина в решетке появляются нарушения, на которые первыми реагируют ионы в позициях K_1 и K_2 . В них ионы Fe^{2+} наиболее чувствительны к локальным искажениям кристаллической структуры. Из литературы известно, что при длительном перетирании в ступке появление локальных нарушений структуры обнаруживается и по уширению рентгеновских рефлексов на дифрактограммах.

Однако еще до появления этого признака частичного разрушения правильного дальнего порядка в Fe_7S_8 (при сохраняющихся узких рефлексах на рентгеновской дифрактограмме) на мёссбауэровских спектрах порошка могут быть обнаружены отчетливые признаки локальных нарушений структуры по уширению компонент наиболее чувствительных к локальным искажениям парциальных спектров A_1 и A_2 .

Распределение вакансий в "промежуточных" пирротинах. Встречающиеся в природе гексагональные пирротины с примерным составом $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ имеют сложный спектр (см. рис. 22, б, в), детальный количественный анализ которого традиционными способами практически невозможен. Изучение этих пирротинов крайне затруднено присутствием почти во всех природных образцах примеси моноклинного Fe_7S_8 или троилита, полностью отделить которые не удастся. В спектрах этих "промежуточных" пирротинов (имеющих состав, промежуточный между FeS и Fe_7S_8) нельзя однозначно выделить парциальные вклады, относящиеся к нескольким преобладающим типам катионных позиций в структуре. Напомним, что на параметры СТС мёссбауэровского спектра влияют несколько факторов. В случае комбинированного взаимодействия, т.е. при одновременном воздействии на ядро как магнитного, так и неоднородного электрического поля, положение компонент СТС определяется совокупностью из пяти (как минимум) параметров (см. рис. 21). При этом вариации каждого из параметров могут сместить любую компоненту спектра на расстояние, значительно превышающее ее полуширину. В тех случаях, когда параметры локального поля в "одноименных" катионных позициях (например, позиции с одной вакансией в ближайшем окружении) существенно различаются, компоненты суммарного спектра каждой из таких "одноименных" позиций уширяются, перекрываясь с компонентами парциальных спектров других. Корректное разложение спектра становится почти невозможным.

Именно такая ситуация наблюдается в случае "промежуточных" пирротинов. При хаотическом распределении катионных вакансий в пирротинах с $x \lesssim 0,1$ возникающие в разных катионных узлах локальные искажения приводят к сильному уширению компонент парциальных спектров.

Мы уже отмечали, что мёссбауэровский спектр ионов Fe^{2+} в пирротине наиболее чувствителен к изменениям величины внутреннего магнитного поля. Достаточно вспомнить спектр моноклинного Fe_7S_8 — появление двух вакансий среди 12 магнитно-активных соседей приводит к резкому уменьшению магнитного поля на 20–30 кЭ. Если бы в пирротинах промежуточного состава вариации в параметрах локального поля не уширяли компонент парциальных спектров, появление в структуре ионов железа с одной вакансией приводило бы к возникновению отчетливо наблюдаемого секстеплета, по интенсивности которого оказалось бы возможным оценить относительную "популярность" таких координаций в структуре. Должны были бы разрешиться и парциальные спектры ионов с 2, 3 и т.д. вакансиями.

Таковыми были надежды многих авторов [4, 28, 77, 82, 97], пытавшихся изучать ближний порядок в пирротинах методом ЯГР. Однако вариации параметров квадрупольного взаимодействия для "одноименных" позиций (с одинаковым числом соседей-вакансий) оказались столь значи-

тельны, что парциальные спектры, отвечающие ионам с различным числом вакансий в ближайшем окружении, уже не разрешаются.

Одна из попыток определения ближнего порядка в пирротинах была предпринята в работе [4]. Отвлекаясь от вариаций в параметрах квадратного взаимодействия (допускалось, что они ушிரяют компоненты, не сдвигая их и оставляя симметричными) и считая, что величина магнитного поля на ядре может считаться определяющим параметром парциального спектра катионов с одним и тем же числом вакансий (каждая вакансия дает отрицательный вклад в величину магнитного поля, равный ~ 15 кЭ), спектр "промежуточного" пирротина (см. рис. 22, б, в) разлагали на три-пять секступлетов. Относительные интенсивности секступлетов, на которые (довольно условно) удавалось разложить спектр, признавались равными относительной "популярности" позиций с 0, 1, 2 и т.д. вакансиями. Оказалось, что такие оценки частоты реализации различных конфигураций в структуре неплохо согласуются с вычисленными для случая хаотического размещения вакансий по катионным позициям структуры. В итоге этот результат был признан достаточным доказательством хаотического распределения вакансий в природных пирротинах $Fe_{0,912}S$ и $Fe_{0,902}S$.

Очевидная доля волюнтаризма в изложенном подходе заставляет отнести сделанный вывод к разряду правдоподобных предположений и не более.

Собственно идея о хаотическом распределении вакансий в природных пирротинах промежуточного состава появилась задолго до их изучения методом ЯГР. Высказывалась она, например, на основании результатов изучения их магнитных свойств. Повод для такого предположения дал тот факт, что для них был установлен строго антиферромагнитный тип магнитной структуры — в противоположность отчетливому ферримagnetизму моноклинного Fe_7S_8 , в котором структурные вакансии строго упорядочены.

Однако позже методами рентгеноструктурного анализа для природных пирротинов промежуточного состава были обнаружены признаки катионного упорядочения и даже были предложены конкретные модели нескольких сверхструктур — 5С, 6С, 11С (см. гл. 2). Причиной образований этих сверхструктур считали упорядоченное распределение катионных вакансий.

Таким образом, наметилось отчетливое противоречие, которое не так просто разрешить. С одной стороны, по данным рентгеноструктурного анализа в расположении катионов (читаем — катионных вакансий) в структуре "промежуточных" пирротинов наблюдаются корреляции, приводящие к отчетливым дифракционным эффектам, что невозможно объяснить, если не признать наличия дальнего (а тогда и ближнего) порядка в структуре. С другой стороны, в работах [11, 13] приводятся спектры, ожидаемые для нескольких сверхструктур, вычисленные в рамках упрощающих предположений, и сделан вывод о несоответствии полученных симулированных спектров опубликованным моделям сверхструктур 5С и 6С. Однако упрощения, допущенные при расчетах ожидаемых мессбауэровских спектров, слишком серьезны, чтобы настаивать на выводе о несостоятельности моделей сверхструктур, предложенных в рентгеноструктурных исследованиях.

Хотя для рассмотренных в [119] моделей сверхструктур 5С и 6С вычисленные спектры (рис. 25) с очевидностью отличаются от приведенных

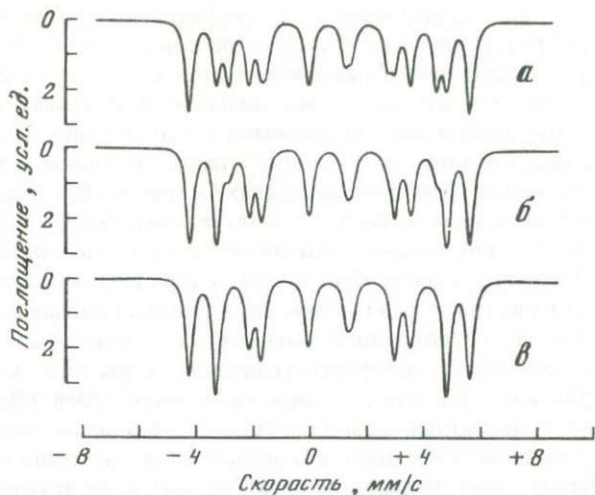


Рис. 25. Вычисленные спектры гексагональных пирротитов с распределением вакансий, отвечающим моделям различных сверхструктур
а — Fe_7S_8 , 4C; *б* — $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$, 5C(I); *в* — $\text{Fe}_{0,917}\text{S}$, 6C(I)

на рис. 22, б, в спектров природных гексагональных пирротитов, это несходство может объясняться ошибочным выбором параметров СТС для парциальных секступлетов при вычислении модельных мёссбауэровских спектров.

Распределение вакансий в метастабильных пирротинах Fe_{1-x}S ($0 \leq x < 0,13$). В мёссбауэровских исследованиях искусственных пирротитов можно выделить два основных направления. Первое связано с изучением характера распределения в них катионных вакансий. В этих исследованиях попутно затрагивается вопрос о типе химических связей в пирротинах и зарядовом состоянии катионов железа. Второе направление — определение температурных полей устойчивости различных метастабильных структур, фазовые превращения в них.

Как мы отмечали, возможность изучения распределения вакансий в структуре пирротитов (благодаря сильной зависимости сверхтонкого поля от количества вакансий среди ближайших соседей) подсказал уже упомянутый хрестоматийный спектр моноклинного пирротина Fe_7S_8 . Были предприняты попытки определить характер распределения структурных вакансий и в синтетических пирротинах в широком диапазоне составов. Оказалось, что спектры твердого раствора Fe_{1-x}S в зависимости от состава (рис. 26) отчетливо и закономерно изменяются по мере увеличения концентрации вакансий в них. При малой концентрации вакансий ($x \lesssim 0,1$) спектры имеют вид одного секступлета с сильно уширенными компонентами. При $x > 0,1$ в спектре появляются признаки разрешения, причем параметры проявляющихся парциальных секступлетов, которые можно выделить на фоне прежнего спектра, близки параметрам спектра моноклинного Fe_7S_8 . При $x \approx 0,11$ спектр совсем принимает знакомые очертания. Это сходство объясняется в первую очередь дискретными значениями

сверхтонкого поля, которые начинают преобладать при дальнейшем увеличении концентрации вакансий в структуре при $x \geq 0,11$. Даже не прибегая к процедуре формального разложения этих спектров на секстиплеты, можно определенно сказать, что в синтетических пирротинах, содержащих более $\sim 11\%$ катионных вакансий, начинают доминировать "четные конфигурации", т.е. такие, в которых ионы Fe^{2+} имеют в первой координационной сфере на позициях "магнитно-активных" катионов 0, 2 или 4 вакансии.

Эта ситуация в структуре типа NiAs может возникнуть лишь в случае появления четкого чередования катионных слоев с различной концентрацией вакансий. Правда, вывод о послойном упорядочении вакансий может быть сделан из известного факта появления в метастабильных пирротинах с $x \geq 0,1$ нескомпенсированного магнитного момента (см., например, [148]). При известном антиферромагнитном характере упорядочения спинов в пирротинах (спины соседних катионных слоев ориентированы антипараллельно) магнитный момент у кристаллов в целом может появиться лишь в случае, если число спинов в четных слоях не равно числу спинов в нечетных. Кроме того, нарастание доли "четных конфигураций" с повышением концентрации вакансий, обнаруживаемое по мёссбауэровским спектрам, убедительно доказывает также, что контраст в содержании вакансий в чередующихся слоях быстро нарастает и при составе, близком к $Fe_{0,875}S$ (Fe_7S_8), становится практически максимально возможным — таким, как в моноклинном Fe_7S_8 . Следовательно, и в гексагональном Fe_7S_8 полностью заполненные катионные слои закономерно чередуются со слоями, содержащими 25% катионных вакансий.

При низкой концентрации вакансий ($0,05 \lesssim x \lesssim 0,1$) количество различных координаций, определяемое по мёссбауэровским спектрам, удовлетворительно согласуется [4] с вероятностной оценкой количества ионов, имеющих в первой координационной сфере 0, 1, 2 и 3 вакансии, если предполагать случайное размещение вакансий в решетке. Эта оценка² доли координаций с n вакансий в сфере, содержащей 12 соседей, при доле пустующих катионов в структуре, равной x , может быть вычислена по известной формуле

$$P(x, n) = x^n (1-x)^{12-n} \frac{12!}{n! (12-n)!}$$

Таким образом, результаты мёссбауэровских исследований синтетических пирротинов позволяют обнаружить изменение характера распределения катионных вакансий от хаотического (при малой их концентрации) к послойно-упорядоченному (при $x \geq 0,1$). Точной границы перехода к упорядоченному расположению вакансий указать нельзя — степень упорядочения возрастает постепенно (см. рис. 26), по мере нарастания дефицита катионов в структуре. Поэтому к пунктирной линии на метастабильной фазовой диаграмме (см. рис. 11) следует относиться как к условной. Координата x этой границы оценена примерно, ее зависимость от температуры экспериментально не определялась — все имеющиеся данные харак-

² Условность этой оценки столь же велика, как и при оценках порядка в природных $Fe_{0,902}S$ и $Fe_{0,912}S$, обсуждавшихся выше.

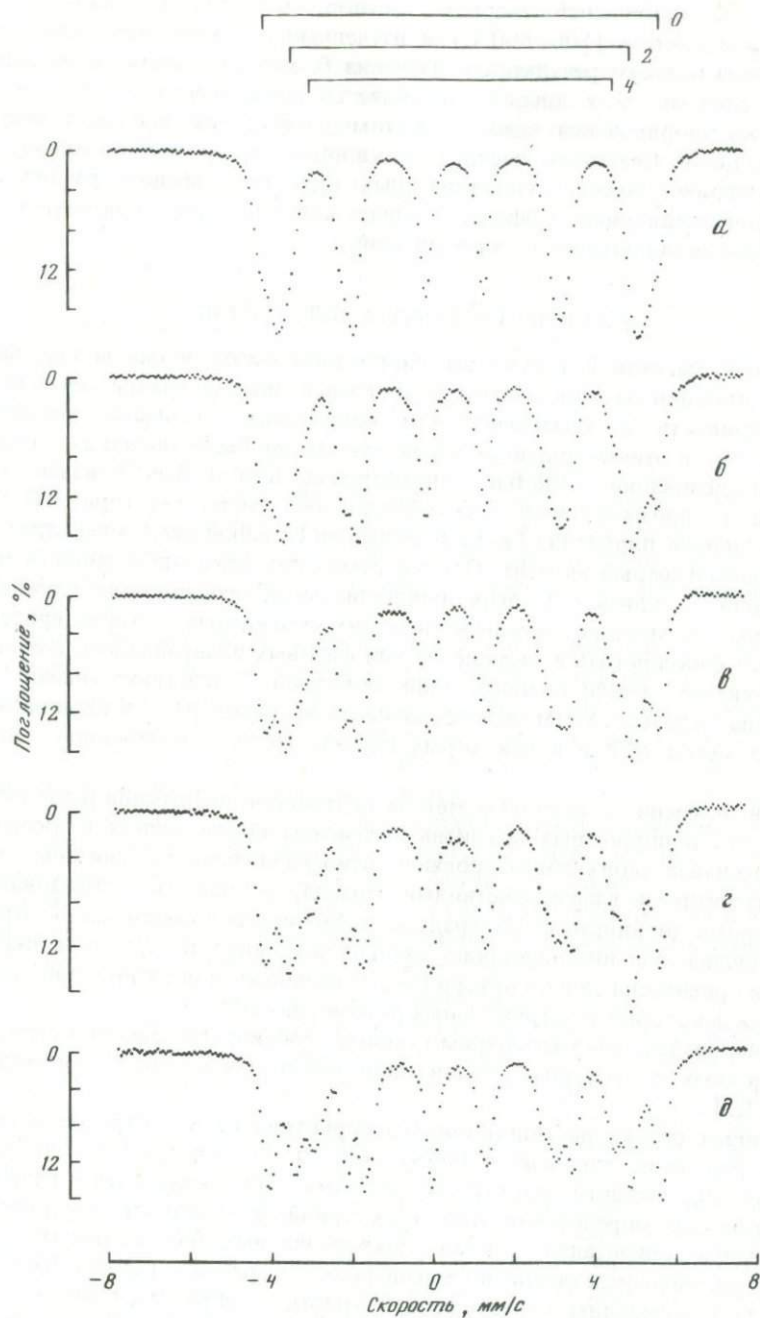


Рис. 26. Спектры метастабильных пиритинов различного состава при комнатной температуре

a - $\text{Fe}_{0,902}\text{S}$; *б* - $\text{Fe}_{0,899}\text{S}$; *в* - $\text{Fe}_{0,895}\text{S}$; *г* - $\text{Fe}_{0,890}\text{S}$; *д* - $\text{Fe}_{0,885}\text{S}$

теризуют метастабильный твердый раствор, полученный закалкой от температуры синтеза (500–800°С) и изученный при комнатной температуре. Самым важным результатом изучения ближнего порядка в метастабильных синтетических пирротинах является обнаруженная тенденция к послойному упорядочению вакансий в этом сульфиде железа с гексагональной структурой. Очевидно, именно эта склонность пирротинов и приводит к образованию сложных упорядоченных структур, дающих различные тонкие дифракционные эффекты, обнаруживаемые для природных и искусственных пирротинов и их ассоциаций.

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ПИРРОТИНОВ

Изучение магнитной структуры пирротинов имеет большую историю. Сначала обратили на себя внимание многочисленные аномалии магнитной восприимчивости и намагниченности пирротинов различных составов (см. гл. 5), и этим магнитным характеристикам было посвящено очень много исследований. "Чистый" антиферромагнетизм был доказан для троилита и "промежуточного" гексагонального пирротина (при 300 К), в моноклинном пирротине Fe_7S_8 был найден большой нескомпенсированный ферримагнитный момент. Однако измерения магнитных свойств еще не позволяют судить о многих принципиальных особенностях спиновой структуры. Измерение макроскопических магнитных характеристик позволяет фиксировать ее изменение при фазовых превращениях, а спиновую структуру можно выявить лишь методами, чувствительными к состоянию отдельного магнитного момента в структуре — в первую очередь это метод ЯГР и в некоторых случаях метод нейтронной дифракции.

Впервые именно с помощью метода нейтронной дифракции было определено, что в пирротинах магнитные моменты ионов железа в соседних гексагональных слоях ориентированы антипараллельно, т.е. связаны антиферромагнитными взаимодействиями. Правда, склонность к образованию структурных двойников и 120-градусных магнитных доменов часто затрудняет однозначную интерпретацию данных по спиновой структуре пирротинов, и ориентация спинов внутри гексагонального слоя точно установлена лишь для некоторых их структурных разновидностей.

В этом разделе мы рассмотрим главные особенности спиновой структуры основных структурных типов пирротинов, выявленные с помощью метода ЯГР.

Спиновая структура моноклинного пирротина Fe_7S_8 . Строгое послойное упорядочение вакансий в Fe_7S_8 (см. гл. 2) приводит к появлению нескомпенсированного магнитного момента, что давно стало главным признаком для определения этой структурной разновидности пирротинов.

Взаимную ориентацию спинов, локализованных на различных узлах структуры, непосредственно по магнитным измерениям (даже и на монокристалле) определить нельзя, если в кристалле образуется более одной магнитной подрешетки. Когда в кристалле существует несколько катионных подрешеток, ориентацию спинов в каждой из них можно определить, пожалуй, только с помощью метода ЯГР, одновременно чувствительного и к ориентации спина катиона, и к параметрам локального поля.

Мёсбауэровские исследования монокристаллов позволяют охарактеризовать магнитную структуру моноклинного пирротина как коллинеарную четырехподрешеточную систему с ориентацией магнитных моментов всех четырех подрешеток в направлении, близком к оси b . Этот вывод прямо следует из сравнения относительной интенсивности компонент спектров трех монокристаллов с различной ориентацией (см. рис. 24).

В приближении аксиального тензора ГЭП в "магнитном секступлете" (см. рис. 21) относительная интенсивность 2-й и 5-й компонент (для определенности будем рассматривать ее относительно интенсивности 1-й и 6-й компонент) варьирует в широких пределах и зависит от угла θ между направлением магнитного поля на поглощающем ядре (которое совпадает с магнитным моментом иона Fe^{2+}) и спином поглощаемых γ -квантов (направлением распространения γ -излучения или "осью спектрометра"):

$$I_{2,5}/I_{1,6} = 4/3 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta).$$

При совпадении магнитного момента ионов с осью спектрометра ($\theta = 0$) 2-я и 5-я компоненты полностью исчезают, при $\theta = 90^\circ$ их интенсивность должна превышать интенсивность 1-й и 6-й компонент в $4/3$ раза. Даже не прибегая к количественной оценке относительных интенсивностей компонент в этих сложных спектрах, можно сделать некоторые важные заключения.

Резкое падение интенсивностей 2-й и 5-й компонент у *всех* четырех секступлетов в спектре монокристалла Fe_7S_8 , когда его ось b совпадает с осью спектрометра, прямо указывает на то, что магнитные моменты ионов Fe^{2+} всех подрешеток ориентированы в направлении, близком к оси b кристалла (см. рис. 24,б). Это заключение подтверждается максимальным увеличением интенсивности этих компонент (и опять у всех четырех подрешеток) в спектре монокристалла, ориентированного осью c по оси спектрометра (см. рис. 24,а). Следовательно, магнитные моменты ионов всех подрешеток с осью c образуют угол, близкий к 90° . Эти выводы об особенностях магнитной структуры Fe_7S_8 подтверждаются и количественными оценками интенсивности компонент в каждом из четырех парциальных спектров (табл. 3) во всех трех случаях.

Неполное исчезновение 2-й и 5-й компонент в спектре монокристалла при $\gamma \parallel b$ не обязательно означает отклонение спинов подрешеток от оси b кристалла, тем более что многочисленные съемки показали, что при любом незначительном отклонении оси b от оси спектрометра отношение $I_{2,5}/I_{1,6}$ возрастает. Экспериментами с внешним магнитным полем удается определить причину сохранения 2-й и 5-й компонент при любой ориентации монокристаллов — наличие доменной структуры.

На монокристалл вдоль оси легкого намагничивания (b) было приложено небольшое магнитное поле (4 кЭ), недостаточное для преодоления энергии анизотропии и принудительного изменения ориентации магнитных моментов в образце. В то же время этого поля оказалось достаточно, чтобы объем доменов с благоприятной ориентацией увеличился за счет остальных. Видно это по тому, что магнитный момент большинства ионов железа в монокристалле коллинеарен приложенному внешнему магнитному полю — в позициях K_1 и K_2 (секступлеты A_1 и A_2) эффективное

Таблица 3

Относительные интенсивности четырех секступлетов
в спектрах монокристаллов Fe_7S_8
при различной ориентации образца относительно оси спектрометра ($T = 224 \text{ K}$)

Условия съемки	$I_{2,5}/I_{1,6}$				$I_{2,5}^\Sigma/I_{1,6}^\Sigma$
	A_1	A_2	B	C	
$\gamma \parallel \bar{c}$	1,28 (12)	1,30 (19)	1,27 (5)	1,30 (5)	1,29
$\gamma \parallel \bar{b}$	0,21 (5)	0,25 (15)	0,18 (4)	0,25 (4)	0,21
$\gamma \parallel \bar{a}$	0,71 (8)	0,94 (19)	0,79 (5)	0,74 (5)	0,77

Таблица 4

Величина сверхтонкого магнитного поля H (в кЭ) на ядрах ^{57}Fe
в различных позициях структуры Fe_7S_8 без поля
и во внешнем магнитном поле ($H_{\text{вн}} = 4 \text{ кЭ}$), приложенном
к монокристаллу вдоль оси \bar{b} . Ось \bar{c} монокристалла параллельна оси спектрометра

$H_{\text{вн}}$	A_1	A_2	B	C
0	$303,2 \pm 1,2$	$291,5 \pm 1,2$	$249,4 \pm 0,8$	$225,2 \pm 0,8$
4	$307,6 \pm 1,2$	$296,1 \pm 1,2$	$247,8 \pm 0,8$	$223,2 \pm 0,8$

магнитное поле на ядрах ^{57}Fe возросло на величину приложенного внешнего поля, а в позициях M и N (секступлеты B и C) — уменьшилось (табл. 4).

Эти эксперименты убеждают в существовании подвижной структуры магнитных доменов в моноклинном пирротине и доказывают коллинеарность его спиновой структуры — спины ионов Fe^{2+} всех четырех подрешеток ориентированы по оси \bar{b} кристалла.

Спиновая структура метастабильных пирротинов с низкой концентрацией вакансий ($x \lesssim 0,1$). По величине параметров элементарной ячейки (в первую очередь C) различаются две структурные модификации метастабильного твердого раствора Fe_{1-x}S — Po I и Po II (см. гл. 1). Для крайнего члена низкотемпературного политипа — стехиометрического FeS — точно установлены как кристаллическая, так и магнитная структура. Отличий между синтетическим и природным троилитом не обнаружено. Если судить по результатам магнитных измерений и данным рентгеновской порошковой дифрактометрии, появление в этой структуре вакансий (до $x \lesssim 0,05$) приводит лишь к постепенному сжатию структуры вдоль оси c, тип кристаллической структуры при этом сохраняется (Po I). Эти синтетические пирротины метастабильны относительно распада на две фазы — при температуре $T < T^\alpha$ на равновесной фазовой диаграмме они оказываются в поле двухфазной области (см. гл. 1, 4).

При $x \gtrsim 0,05$ относительно более устойчива для твердого раствора Fe_{1-x}S другая структурная разновидность — Po II с элементарной ячейкой структуры NiAs. Указанная граница смены структурной модификации относится к комнатной температуре. При более высоких температурах

концентрационный интервал устойчивости твердого раствора с троилитовой структурой постепенно сужается — переход этой низкотемпературной модификации в высокотемпературную наблюдается при все меньшей концентрации вакансий.

Изменение магнитных свойств при этом структурном превращении было обнаружено по аномалии на кривых зависимости магнитной восприимчивости от температуры [89, 95, 115] (см. гл. 5). Однако прямое доказательство изменения *спиновой структуры* при этом фазовом переходе было получено лишь позже, методами нейтронной дифракции и мёссбауэровской спектроскопии.



Рис. 27. Три типа (I–III) спиновых структур, возможных в пирротинах

Рассмотрим типы спиновой структуры, которые могут быть реализованы в пирротинах. На четыре возможных типа магнитного упорядочения в кристалле со структурой NiAs указал автор работы [47]. Для пирротинов приемлемы лишь три, в которых определяющим оказывается антиферромагнитное взаимодействие между спинами. В первой из этих трех структур (рис. 27, I) спины параллельны внутри слоя и антипараллельны в двух соседних гексагональных слоях (коллинеарная структура с двумя подрешетками). Во второй структуре (см. рис. 27, II) спины в соседних слоях параллельны (что предполагает ферромагнитное взаимодействие катионов, расположенных в соседних слоях), а внутри каждого слоя образуют треугольную конфигурацию с углом 120° . Такую же конфигурацию внутри гексагонального слоя образуют спины в третьей возможной структуре (см. рис. 27, III), но в соседних слоях в этом варианте спины направлены в противоположных направлениях (антиферромагнитное взаимодействие между ионами в соседних слоях).

Первые прямые сведения о спиновой структуре гексагональных пирротинов были получены при изучении их нейтронных дифрактограмм в широком диапазоне температур [50, 151, 152]. Эти данные не только позволили определить антиферромагнитный характер сверхобменного взаимодействия между катионами соседних гексагональных слоев во всех структурных разновидностях пирротинов, но и однозначно указали ориентацию спинов в низкотемпературной модификации (Po I) — “высокожелезистых” пирротинах с троилитовой структурой. Спины оказались ориентированными по кристаллографической оси \bar{c} . При комнатной температуре такую коллинеарную спиновую структуру имеют все пирротины с $x \leq 0,05$.

Высокотемпературная структурная разновидность (Po II, см. гл. 1) также характеризуется антиферромагнитным взаимодействием между катионами соседних гексагональных плоскостей — элементарная ячейка магнитной структуры этой фазы удвоена вдоль оси \bar{c} по сравнению с

элементарной ячейкой ее кристаллической структуры. Таким образом, и для этой разновидности гексагонального твердого раствора $Fe_{1-x}S$ вторая из предложенных в [47] магнитных структур, для которой характерно параллельное (ферромагнитное) расположение спинов в соседних гексагональных плоскостях, должна быть отклонена. Выбрать между двумя оставшимися магнитными структурами (см. рис. 27, I, III) по данным нейтронной дифракции оказалось невозможным. Спиновая структура этой высокотемпературной модификации антиферромагнитных пирротинов, имеющих состав с $x \lesssim 0,1$, не определена до сих пор. Остается неизвестной взаимная ориентация спинов в гексагональных катионных слоях.

Для низкотемпературной модификации гексагональных пирротинов спиновая структура была подтверждена и методом ЯГР. Для стехиометрического FeS при комнатной температуре коллинеарная магнитная структура была доказана в работах [50, 91]. При относительно небольшом дефиците катионов ($x \lesssim 0,05$) спиновая структура (при температуре 300 К) сохраняется. Сохраняются и параметры СТС мёссбауэровского спектра, которые для этой разновидности пирротинов имеют специфические отличия. Этот вопрос заслуживает особого внимания и более подробно будет рассмотрен в гл. 5.

В настоящее время отчетливо доказано, что метастабильные полиморфы PoI и $PoII$, связанные фазовым переходом I рода, имеют различную спиновую структуру. Этот фазовый переход, сопряженный с изменением магнитной структуры, был обнаружен еще в [137]. Правда, в этой работе были получены мёссбауэровские спектры только при двух температурах — 300 и 80 К. Параметры этих спектров отчетливо различались знаком и величиной квадрупольного сдвига ϵ (см. рис. 21), что с полным основанием было использовано авторами как признак того, что в интервале между 300 и 80 К происходит изменение ориентации магнитного момента ионов железа относительно кристаллографических осей. По аналогии с магнитным превращением в $\alpha-Fe_2O_3$ это фазовое превращение было названо "переходом Морина". Хотя между двумя этими переходами (в Fe_2O_3 и $Fe_{1-x}S$) есть существенные отличия, их действительно объединяет сходство в проявлениях на мёссбауэровских спектрах. Позже было доказано [136], что в пирротине этот фазовый переход существует в широком диапазоне составов твердого раствора и сопровождается поворотом спинов на 90° , т.е. структурные модификации PoI и $PoII$ имеют различную спиновую структуру.

Фазовый переход в $Fe_{0,934}S$ был изучен тремя различными методами. Эти результаты позволяют рассмотреть во взаимосвязи изменения кристаллической структуры, спиновой структуры и энергетические изменения в кристалле при этом переходе. Мёссбауэровские измерения в широком диапазоне температур были проведены на монокристалле и поликристаллическом образце (рис. 28). На поликристаллическом образце (текстура типа 001) были проведены (в том же температурном диапазоне) и рентгеновские измерения (рис. 29,а) — определялась величина параметров C элементарной ячейки. Кроме того, на монокристалле близкого состава была измерена (также в широком диапазоне температур) избыточная теплоемкость ΔC_p (см. рис. 29,б).

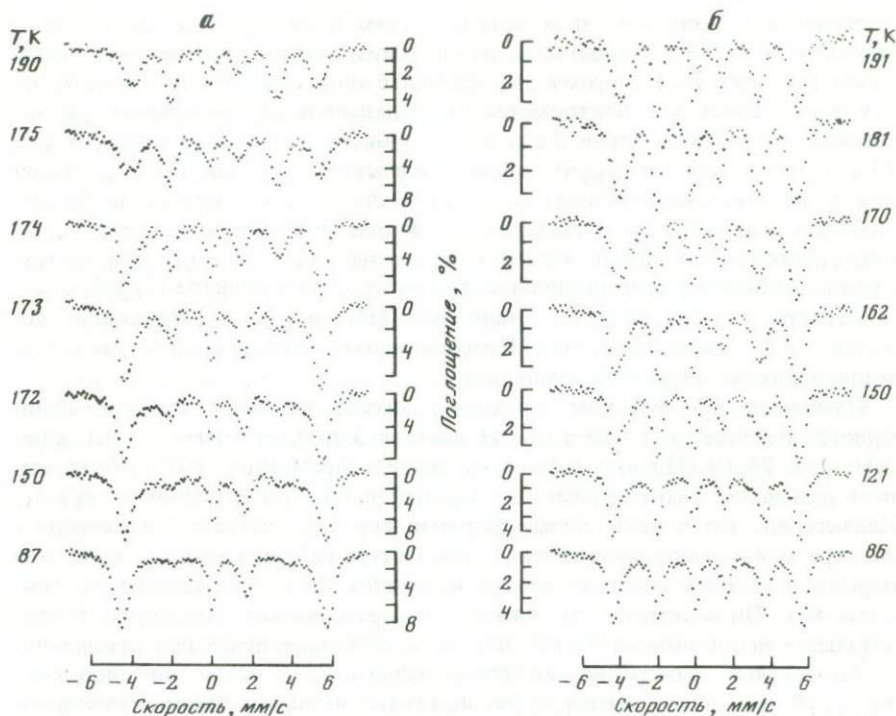


Рис. 28. Мёсбауэровские спектры $\text{Fe}_{0,934}\text{S}$ при различных температурах
a – монокристалл, $\bar{c} \parallel \gamma$; *b* – обычный порошковый образец

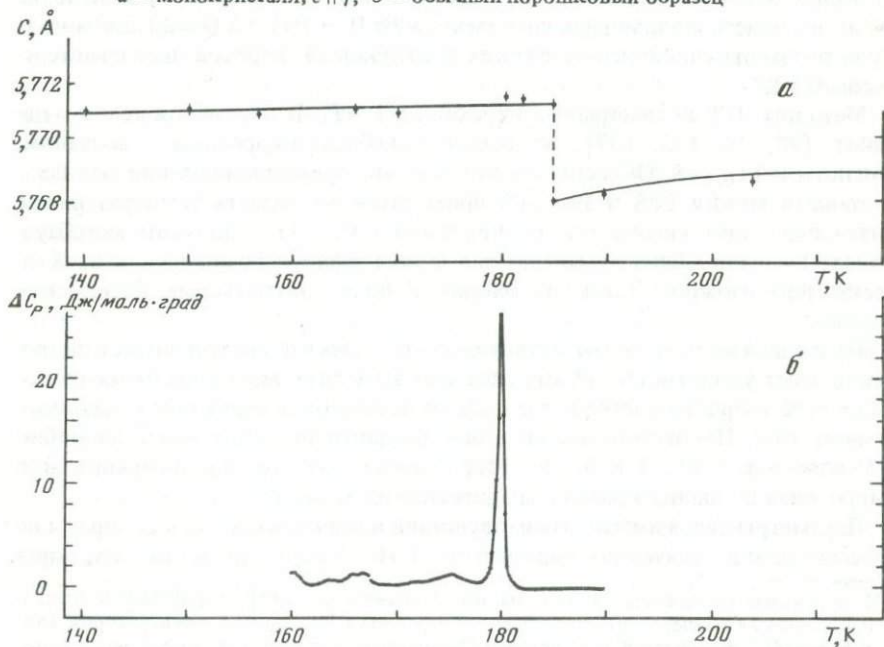


Рис. 29. Параметр C в области температуры фазового превращения (*a*) и избыточная теплоемкость ΔC_p (*b*) для $\text{Fe}_{0,93}\text{S}$

Изменение спиновой структуры при этом полиморфном превращении наиболее отчетливо проявляется на мёссбауэровских спектрах монокристалла (см. рис. 28, а). В этом эксперименте монокристалл был ориентирован осью \bar{c} вдоль оси спектрометра (параллельно пучку γ -квантов), и практически полное отсутствие 2-й и 5-й компонент при низких температурах ($T_M \approx 180$ К для $Fe_{0,934}S$) прямо доказывает, что при $T < T_M$ спины ионов железа ориентированы по гексагональной оси \bar{c} кристалла. Интенсивность этих компонент возрастает скачком при переходе через T_M — ориентация спинов ионов железа относительно оси \bar{c} резко изменяется. Судя по относительным интенсивностям компонент в спектре ($J_{2,5}/I_{1,6} \approx \approx 4/3$) при $T > T_M$ этот угол становится близким к 90° , т.е. спины "ложатся" в базисную плоскость. Переориентация спинов происходит в достаточно узком интервале температур.

Изменения при фазовом переходе в мёссбауэровском спектре поликристаллического образца того же состава выглядят менее наглядно (см. рис. 28, б). Однако детальный анализ параметров СТС обнаруживает изменение знака параметра квадрупольного расщепления ϵ при T_M . Характерно, что в этом случае фазовый переход "затянут", изменения в спектре охватывают значительный температурный интервал — ясно, что переход в разных областях частиц кристалла идет при различных температурах. По-видимому, это связано с нарушениями структуры в значительной части объема частиц порошка, возникающими при дроблении.

Тщательные измерения величины параметра C этого же пирротина $Fe_{0,934}S$ при низких температурах выявляют незначительный скачок в его величине при $T = T_M$ (см. рис. 29, а), а калориметрические исследования на сульфиде близкого состава [133] обнаруживают (см. рис. 29, б) выделение тепла в области полиморфного перехода $Po II \rightarrow Po I$ ($\Delta Q \approx 20$ Дж/моль). Судя по данным калориметрических исследований, переход идет с гистерезисом $0,5$ К³.

Методом ЯГР полиморфный переход $Po I \rightarrow Po II$ изучался в целом ряде работ [25, 78, 133, 137], но всегда это были пирротины с составом, близким к $Fe_{0,93}S$. Объясняется это тем, что превращение в пирротинах с составами между FeS и $Fe_{0,93}S$ приходится на область температур, где интенсивно идут химические превращения (см. гл. 4), и получить мёссбауэровский спектр вблизи температуры полиморфного превращения практически невозможно. Здесь необходимы более экспрессные физические методы.

Приведенные результаты изучения синтетических гексагональных пирроотинов дают удобный способ определения этих двух метастабильных разновидностей твердого раствора $Fe_{1-x}S$ по их спиновой структуре с использованием ЯГР. Некоторые детали этого фазового перехода более подробно обсуждаются в гл. 4 и 5, где рассмотрены особенности превращений в пирротинах по данным различных физических методов.

Параметры сверхтонких взаимодействий в пирротинах. До сих пор мы не рассматривали значений параметров СТС мёссбауэровских спектров

³ К сожалению, точно состав пирротина, исследованного в [133], определен не был, и для сравнения температуры структурного перехода в $Fe_{0,934}S$ с температурой аномалии в C_p , полученной для образца "близкого состава", нет достаточных оснований.

пирротинов, пользуясь обычным эмпирическим способом сравнения с известными эталонами, подбирая в качестве эталонного спектр фазы, о которой из независимых источников известны интересные нас "параметры сравнения". Такая практика широко распространена в мёссбауэровских приложениях и, как мы убедились, в случае пирротинов дает надежные и важные выводы о типе структуры, распределении катионов, их спиновой структуре.

Если обратиться к конкретным параметрам СТС мёссбауэровских спектров пирротинов, то выясняется, что лишь для некоторых их структурных разновидностей удастся получить хорошие количественные оценки параметров СТС, которые позволяют детально проанализировать особенности химических связей ионов железа в различных узлах структуры. Для синтетических пирротинов со структурой NiAs до состава с $x \approx 0,1$, как и для природных "промежуточных" гексагональных пирротинов $Fe_{0,902}S$ и $Fe_{0,912}S$, можно лишь чисто формально определить "средние" параметры для суммарного спектра или оценить параметры "парциальных спектров" в рамках жестких и весьма обязывающих допущений. В обоих случаях получаемые параметры, строго говоря, не характеризуют каких-либо индивидуальных кристаллографических позиций ионов Fe^{2+} с достаточной определенностью. Несколько более благополучно обстоит дело с интерпретацией спектров синтетических пирротинов с $x \geq 0,1$, в которых для выделяющихся парциальных спектров "четных" конфигураций с достаточной точностью можно оценить параметры СТС. Правда, и в этом случае точность оценки параметров локального поля остается низкой.

Лишь в спектре моноклинного Fe_7S_8 , где парциальные спектры всех четырех структурных позиций катионов железа разрешаются, удастся получить параметры СТС для каждой позиции с точностью, исчерпывающей возможности метода ЯГР. Полученные в рамках традиционной упрощенной схемы (см. рис. 21) параметры сверхтонкого взаимодействия для всех четырех позиций в этой структуре выглядят вполне обычными, укладываются в привычные представления о "магнитном секстеплете", положение компоненты которого задается тремя параметрами — сверхтонким магнитным полем H , изомерным сдвигом δ и параметром квадрупольного расщепления ϵ .

В табл. 5 приведены параметры СТС спектров моноклинного пирротина при температурах 300 и ~ 80 К. Расхождения в значениях параметров, полученных для Fe_7S_8 в разных работах, существенно превышают приводимые погрешности. Это объясняется, скорее всего, экспериментальными систематическими ошибками, возникающими в результате нелинейности скоростной шкалы спектрометров. Лишь в некоторых работах сообщается об учете этого фактора при количественной обработке спектров. Несколько различные параметры СТС приводятся в литературе и для троилита, причем получаемые различия в параметрах СТС спектра FeS авторы относят иногда к различиям в структуре исследуемых образцов. Приведенные результаты изучения нескольких троилитов различного происхождения (табл. 6) заставляют скептически относиться к таким утверждениям.

До первых мёссбауэровских работ на пирротинах в литературе была широко распространена гипотеза о существовании в них ионов железа в

Параметры СТС спектра моноклинного Fe_7S_8 при различных температурах

Характеристика образца	Секступлет	δ , мм/с	ϵ , мм/с	H , кЭ	$S_{\text{общ}}$	T , К	Литературный источник
Природный	A_1^*	+0,688 (2)	+0,007 (2)	306,5 (2)	0,86 (2)	300	Наши данные
	A_2	+0,676 (3)	+0,085 (4)	294,1 (3)	0,55 (3)		
	B	+0,668 (2)	+0,059 (2)	251,9 (1)	1,12 (4)		
	C	+0,668 (2)	+0,070 (2)	227,9 (1)	0,98 (2)		
"	$A (A_1 + A_2)$	+0,69 (8)	+0,04	307 (8)	—	300	[83]
	B	+0,64 (10)	+0,08	255 (10)	—		
	C	+0,64 (10)	+0,08	225 (10)	—		
Синтетический	$A (A_1 + A_2)$	+0,67 (1)	+0,05 (1)	298 (3)	1,3	300	[110]
	B	+0,65 (2)	+0,03 (2)	252 (6)	1,3		
	C	+0,66 (3)	+0,16 (3)	221 (9)	0,85		
Природный	A_1	+0,808 (2)	-0,099 (2)	344,9 (2)	0,96 (2)	82	Наши данные
	A_2	+0,809 (5)	+0,144 (5)	308,6 (4)	0,50 (2)		
	B	+0,790 (2)	+0,044 (2)	265,5 (2)	1,04 (2)		
	C	+0,790 (2)	+0,063 (2)	229,2 (2)	0,98 (2)		
"	A_1	+0,81 (1)	-0,09 (2)	344,9 (2)	0,93 (6)	77	[171]
	A_2	+0,79 (5)	+0,15 (2)	310,6(8)	0,47 (2)		
	B	+0,79 (3)	+0,03 (3)	266,6 (5)	1,06 (3)		
	C	+0,77 (2)	+0,080 (6)	229,0 (5)	1,05 (4)		

Параметры СТС мёссбауэровского спектра троилитов различного происхождения

Характеристика образца	δ , мм/с	ϵ , мм/с	K_1 , мм/с
Синтетический FeS (три независимых измерения)	+0,758 (1)	+0,076 (1)	+0,053 (5)
	+0,757 (1)	+0,075 (1)	+0,048 (3)
	+0,758 (1)	+0,075 (1)	+0,051 (6)
Метеорит "Леонвка"	+0,757 (1)	+0,073 (1)	+0,048 (6)
Метеорит "Бахмут"	+0,756 (1)	+0,074 (1)	+0,043 (5)
Метеорит "Заборница"	+0,757 (1)	+0,078 (1)	+0,041 (4)
Природный	+0,77 (4)	+0,073 (2)	+0,14 (2)
Синтетический FeS	—	0,07 (1)	+0,05 (2)

Характеристика образца	K_2 , мм/с	H , кЭ	Литературный источник
Синтетический FeS (три независимых измерения)	+0,053 (2)	310,3 (3)	Наши данные
	+0,059 (1)	310,9 (2)	
	+0,057 (3)	310,8 (3)	
Метеорит "Леонвка"	+0,061 (3)	311,7 (4)	То же
Метеорит "Бахмут"	+0,061 (2)	311,5 (3)	
Метеорит "Заборница"	+0,060 (2)	312,2 (2)	
Природный	-0,10 (2)	309	[84]
Синтетический FeS	+0,05 (2)	309	[163]

двух зарядовых состояниях — Fe^{2+} и Fe^{3+} . Первоначальная модель моноклинного пирротина Fe_7S_8 основывалась [62] на совершенно конкретной схеме формальных валентностей, которая выглядела так: $Fe_5^{5+} Fe_2^{3+} S_8^{2-}$. Однако уже первой работой на синтетических пирротинах [77] было определено показано, что все ионы железа в структуре пирротина имеют одну и ту же валентность — это двухвалентные ионы Fe^{2+} . Собственно предположение о присутствии ионов Fe^{3+} в структуре пирротина появилось при попытках "спасти" принцип электронейтральности кристалла и объяснить некоторые особенности магнитных свойств пирротинов. Эта "спасительная" гипотеза о присутствии в пирротинах ионов Fe^{3+} очень часто фигурировала в литературе, причем в некоторых работах она проводилась как установленный факт.

Сегодня нет надобности детально обсуждать причину возникновения этого недоразумения. В мёссбауэровских спектрах всех структурных разновидностей пирротинов, если в образце нет посторонней примесной фазы, нет никаких признаков присутствия ионов Fe^{3+} . Величина изомерного сдвига для всех парциальных спектров (Fe_7S_8), как и "средние" параметры СТС в случае неразрешенных спектров гексагональных пирротинов, убедительно доказывают наличие единственного зарядового состояния ионов железа в пирротинах.

На этом можно завершить обсуждение параметров мёсбауэровских спектров пирротинов, интерпретация которых не потребовала каких-либо необычных методов анализа.

В мёсбауэровской литературе о пирротинах есть, однако, один пример, когда объект исследования выдвинул задачу, решение которой потребовало принципиального углубления традиционных методов интерпретации мёсбауэровского спектра.

Спектр троилита (см. рис. 22, *a*), все катионные позиции в котором структурно-эквивалентны, состоит из единственного секстуклета. Этот простой на первый взгляд спектр содержит, однако, принципиальную особенность, которая долгое время оставалась незамеченной. В работе [84] при анализе спектра троилита было обнаружено, что положение его компонент не укладывается в ставшую привычной простейшую схему "мёсбауэровского секстуклета" с тремя параметрами H , δ и ϵ , учитывающую для случая комбинированного взаимодействия лишь поправки первого порядка в теории возмущений.

Не случайно именно спектр FeS позволил обнаружить эту тонкую особенность взаимного расположения компонент магнитной СТС. Структуру троилита отличает строгая эквивалентность позиций катионов Fe^{2+} , и компоненты мёсбауэровского спектра имеют малую полуширину и симметричный профиль. Поэтому положение компонент может быть определено с той высокой точностью, которую дают современные методы математической обработки. В этом случае полностью разрешенного спектра уже начинают играть роль даже незначительные погрешности в работе спектрометра и становятся необходимыми, например, поправки на отклонение скоростной шкалы спектрометра от линейной.

При корректной обработке спектров нескольких образцов троилитов различного происхождения, включая один синтетический (см. табл. 6), мы убедились, что положения компонент в них одинаковы с точностью, которую указывают оценки дисперсии определяемых параметров. Напомним, что эти оценки учитывают единственный источник неопределенности в параметрах СТС, определяемых процедурой аппроксимации (см. Приложение) — статистический характер значений интенсивности в экспериментальном спектре.

Обработка спектра троилита в рамках традиционного секстуклета, где положение компонент определяется лишь тремя варьируемыми параметрами (H , δ , ϵ), удовлетворительных результатов не дает. Относительное положение компонент спектра троилита этой упрощенной схеме явно не подчиняется. Это обстоятельство и было впервые обнаружено в работе [84], где была предложена схема (см. рис. 21), дающая большую свободу в относительном положении шести компонент: к трем указанным параметрам добавляются еще два (K_1 , K_2) в соответствии с теоретической схемой, учитывающей поправки во втором порядке теории возмущений к положениям уровней ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии (спин $I = 3/2$).

Эта же схема с пятью варьируемыми (H , δ , ϵ , K_1 , K_2) параметрами положения компонент была использована и в работе [163], где изучался спектр троилита (результаты приведены в табл. 6).

Отметим работу [52], где для ядра со спином $3/2$ в случае комбини-

рованного взаимодействия положения ядерных уровней также были получены в аналитическом виде. Эта схема дает, по-видимому, более точный учет поправок высокого порядка к положению уровней ценой введения (также двух) дополнительных параметров. Относительное расположение четырех подуровней возбужденного ядра ^{57}Fe в этих двух схемах несколько различно, однако достаточно ли экспериментальной точности для проявления достоинств этой более предпочтительной схемы, сказать трудно.

Необходимость учета поправок высшего порядка при обработке спектров всех других пирротинов, кроме троилита, не возникает. В моноклинном пирротине Fe_7S_8 относительное положение компонент в каждом из четырех разрешающихся секстиплетов вполне укладывается в схему с тремя варьируемыми параметрами, определяющими положение компонент. Причем это справедливо при всех температурах — от 80 до 300 К, где спектр Fe_7S_8 изучен достаточно тщательно. Что касается спектров гексагональных пирротинов промежуточного состава, то из-за резкого снижения точности оценки параметров СТС в их спектрах вопрос о поправках высокого порядка просто не возникает. В то же время эти поправки определенно необходимо вводить при аппроксимации спектров метастабильных пирротинов с низкой концентрацией вакансий ($c_x \lesssim 0,05$, если иметь в виду спектры, полученные при комнатной температуре), имеющих структуру фазы PoI .

Глава 4

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПИРРОТИНАХ

Химические превращения в твердой фазе требуют перемещения атомов в кристалле, и в значительной степени скорость превращений определяется диффузионной подвижностью атомов. Коэффициенты диффузии для ионов серы и железа в пирротинах резко различны. Если заметная диффузия ионов серы появляется лишь при температурах, близких к температуре плавления, и полностью заторможена при $t \lesssim 600^\circ\text{C}$, то диффузия ионов железа может наблюдаться в прямых экспериментах даже при комнатной температуре. Возникает своеобразная ситуация, когда при сохраняющемся анионном каркасе катионы могут относительно легко перемещаться по октаэдрическим междуузлиям кристалла, часть которых пустует (катионные структурные вакансии). Анионный остов сульфида почти не претерпевает изменений, когда в первоначально гомогенном кристалле образуются области с резко различающимся отношением Fe/S , т.е. две фазы с разным химическим составом. В пирротинах скорость химических реакций достаточна, чтобы в эксперименте можно было наблюдать, как реализуются равновесные межфазовые отношения при такой низкой температуре, как 50°C . Уникальный случай для минеральных систем!

Однако не в *определении равновесных отношений* в низкотемпера-

турной области фазовой диаграммы видится нам главное значение работ, в которых рассмотрены превращения в пирротинах. Из этих работ стало ясно, что система Fe—S — это очень удобная *физическая модель* для экспериментального изучения некоторых универсальных закономерностей химических и структурных превращений в твердой фазе.

Это было показано в работах [36, 136] по кинетике превращений в пирротинах в части фазовой диаграммы, примыкающей к стехиометрическому FeS. Диапазон температур, в котором исследовались фазовые превращения, был невелик — от 50 до 130 °С. Однако и в этом относительно узком температурном интервале скорость химических реакций в твердой фазе изменялась в очень широких пределах. Используя простую термодинамическую модель, авторы предприняли попытку привлечь для интерпретации результатов аппарат равновесной термодинамики и проверить его работоспособность на примере конкретного объекта.

Пожалуй, самым изученным в материаловедении твердофазовым химическим процессом является распад пересыщенных твердых растворов в двухфазной области фазовой диаграммы. Термодинамическая модель процесса распада была развита в работах металловедов при решении задачи оптимальных режимов термообработки сплавов [18, 42]. Надо сказать, что химические превращения в твердой фазе вообще сложно сводить к адекватным физическим и химическим моделям, потому что в твердой фазе любое химическое превращение состоит из множества последовательных элементарных актов и ни один из них не определяет обычно скорости процесса в целом. Лишь для некоторых типичных ситуаций удается сформулировать модели нескольких эффективных "элементарных процессов", которые отражают основные особенности протекающих в твердой фазе превращений, позволяют предсказать исход в зависимости от конкретных свойств и параметров состояния системы.

Одним из процессов в твердой фазе, поддающихся такому моделированию, является распад твердого раствора, оказавшегося "внутри" двухфазной области фазовой диаграммы. В пирротиновой части фазовой диаграммы системы Fe—S есть две такие области (см. рис. 3). Одна из них была использована в работах [36, 136].

В последнее время в литературе появляется все больше работ, где анализируются механизм и кинетика процессов распада в минералах (см., например, [30]). В частности, в большой и полезной обзорной работе [180] рассматриваются возможности использования в минералогии разработанных в металловедении теоретических представлений о процессах распада в твердых растворах. Собственно, нет нужды вносить какие-либо специальные поправки в теорию таких процессов при объяснении превращений в минералах. Специфика приложения теории превращений в твердой фазе к минеральным системам связана главным образом с тем, что это в основном силикаты, в которых термическое торможение диффузионных процессов наступает на промежуточных стадиях их формирования в природе и химические изменения в этот момент заторможены настолько, что последующие миллиарды или миллионы лет проходят "без пользы" — равновесные отношения в природных парагенезисах не могут реализоваться при температурах поверхности Земли. Последние "равновесные" твердофазовые превращения в силикатных системах

относятся, видимо, к температурам 400–600 °С. Так что "природный эксперимент" чаще всего не является ни опытом с закалкой от температуры образования, ни опытом на изотермическое уравнивание. Скорость, с которой изменяется температура в природных системах в той области, где химические процессы "затормаживаются", часто оказывается единственным параметром системы, о котором у природных ассоциаций остается "впечатление", закодированное в свойствах сосуществующих фаз. Мы здесь отвлекаемся от воздействий среды на последующих стадиях эволюции природной минеральной ассоциации.

В случае сульфидов часто наблюдается другая ситуация. Вплоть до температур ~ 300 К (а возможно, значительно ниже — никто этого еще не пытался проверить) химические реакции в пирротинах, например, идут с заметной скоростью, и получить равновесные фазовые ансамбли удается иногда непосредственно в лабораторном эксперименте. Было бы непростительно упустить такой шанс для изучения общих закономерностей распада пересыщенного твердого раствора, имея столь удобную для эксперимента физическую модель.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РАСПАДА ПИРРОТИНОВ В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ТРОИЛИТ–ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ ПИРРОТИН (ЭКСПЕРИМЕНТ)

В литературе еще очень мало примеров изучения на количественной основе кинетики и механизма твердофазовых химических превращений в минералах. Видимо, это же можно сказать и о многих других системах. В то же время, очевидно, мало найдется исследователей, которых пришлось бы убеждать в целесообразности изучения основных закономерностей таких превращений в минеральных фазах. Пирротин является редким примером минерала, для которого получены надежные и подробные данные о механизме превращений благодаря уникально высокой скорости твердофазовых химических превращений при удобных температурах — 50–250 °С. Несложная приставка к рентгеновскому дифрактометру или мёсбауэровскому спектрометру позволяет проводить измерения непосредственно при температуре превращений. Резкое повышение экспрессности рентгеновского эксперимента при использовании текстурированных образцов существенно дополняет уникальные возможности, которые дает экспериментатору этот сульфид железа. Эти два обстоятельства — быстрая кинетика твердофазовых химических превращений и возможность резко сократить время измерения дифрактограммы — позволили получить самую полную информацию о превращениях в двухфазной области троилит + гексагональный пирротин. На очереди, видимо, другие области фазовой диаграммы системы Fe–S.

Схема кинетических экспериментов

Как будет показано ниже, все химические и структурные превращения в твердом растворе $Fe_{1-x}S$ в двухфазной области троилит + гексагональный пирротин идут без разрушения анионного каркаса сульфида. Это позволило авторам работ [36, 136] использовать преимущество одного и того же текстурированного образца во многих опытах. Своёобразием

решалась в этих работах проблема приготовления исходной фазы с требуемым составом. Во всех экспериментах использовался один и тот же образец¹ — синтетический $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$. Для приготовления образца в нужном исходном состоянии этот пирротин или двухфазная ассоциация $\text{FeS} + \text{Fe}_{1-x}\text{S}$, полученная при его распаде в предшествующих экспериментах, выдерживались в рентгеновской или мёссбауэровской камере при некоторой начальной температуре T_1 до достижения химического равновесия. Если температура $T_1 > T^\alpha$, образец содержал одну гомогенную фазу — пирротин $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$ со структурой типа NiAs, при $T_1 < T^\alpha$ исходный образец содержал двухфазную ассоциацию — $\text{FeS} (2\text{C}) + \text{Fe}_{1-x}^{\text{иcк}}\text{S} (\text{NiAs})$ в соответствии с фазовой диаграммой, приведенной на рис. 3. Пирротин $\text{Fe}_{1-x}^{\text{иcк}}\text{S} (\text{NiAs})$ в такой ассоциации и был той фазой, распад которой потом изучался. Таким образом, полученное состояние образца, соответствующее равновесию при $T = T_1$, являлось исходным в кинетическом эксперименте.

Принципиально схема кинетического эксперимента сводилась к следующему. После быстрого (1,5–4 мин) изменения температуры от T_1 до $T = T_2$ системе позволяли релаксировать к новому состоянию, соответствующему равновесному при этой новой температуре T_2 . С этого момента начиналась регистрация экспериментальных дифрактограмм или мёссбауэровских спектров через заданные промежутки времени. Время съемки одного спектра или дифрактограммы выбиралось таким, чтобы система не успевала значительно измениться. Использование образца с текстурой типа *001* позволило сократить время экспозиции "в точке" до 0,1–0,2 с.

Скорость превращений в пирротинах часто настолько высока, что для изучения промежуточных стадий реакции в этих исследованиях пришлось сократить время накопления и вывода экспериментальных дифрактограмм и автоматизировать процесс управления экспериментом и его хронометрирование. Непосредственно в ходе эксперимента проводилась предварительная обработка данных, что позволило управлять экспериментом с учетом получаемых результатов. Словом, была создана специальная система сбора и первичной обработки данных в реальном времени [38]. Часто экспериментальные данные выводились на перфоленду, и более детальная обработка дифрактограмм проводилась на ЭВМ БЭСМ-6 [37].

На всех стадиях превращений в этих работах исследовался фазовый состав образца, определялись относительные количества фаз и параметр c элементарной ячейки каждой из них как наиболее чувствительный к составу. Кроме того, иногда в параллельном эксперименте методом ЯГР исследовалась магнитная структура фаз. Конечно, по своим возможностям второй метод в кинетическом эксперименте уступал экспрессности и точности метода порошковой дифрактометрии. Однако данные о магнитной структуре фаз в системе, получаемые методом ЯГР, были необходимы для понимания природы фаз, участвующих в химических и структурных превращениях. Особенно ценны возможности этого метода в том случае, когда смена структурной модификации фазы, участвующей в превращениях, сопровождалась лишь незначительным изменением пара-

¹ Образец представлял собой тонкий диск из эпоксидной смолы ЭД-20, "начиненный" частицами пирротина. Поверхность диска была покрыта тонкой (5 мкм) алюминиевой фольгой, предохранявшей образец от проникновения в него кислорода.

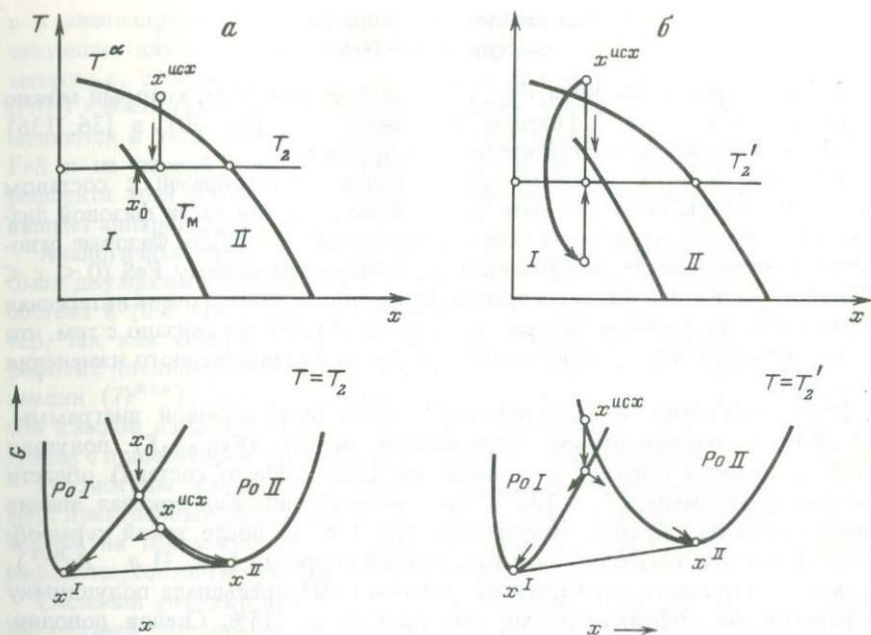


Рис. 30. Схемы кинетических экспериментов и термодинамическая модель двухфазной ассоциации для случаев распада в областях II (а) и I (б)

метров элементарной ячейки, которое с трудом могло быть зарегистрировано методом рентгеновской дифрактометрии лишь в специально поставленных дополнительных экспериментах.

Напомним, что твердый раствор $Fe_{1-x}S$ может метастабильно существовать в этой двухфазной области фазовой диаграммы в двух различных структурных модификациях. На рис. 30 обозначена граница $T_M(x)$, выше которой относительно более устойчива структура типа NiAs ($PoII$), ниже — троилитовая 2С-сверхструктура (PoI). При пересечении метастабильной границы $T_M(x)$ одна структура переходит в другую, причем это фазовое превращение обратимо и происходит обычно значительно быстрее химических превращений в системе (см. гл. 5). Такой вид диаграммы метастабильных фазовых отношений должен предопределять принципиальные различия в механизме распада твердого раствора $Fe_{1-x}S$ в различных частях одной и той же двухфазной области равновесной фазовой диаграммы, если структурный фактор играет существенную роль.

Действительно, если исходным является твердый раствор со структурой NiAs (фаза $PoII$ с составом $x^{исх}$, см. рис. 30,а), то в области II реакция распада идет без изменения структуры исходного пирротина, так как фаза $PoII$ здесь относительно более устойчива. При распаде в области I, ниже $T_M(x)$, если мы имеем в качестве исходного пирротин со структурой NiAs, сначала наблюдается быстрое структурное превращение $Fe_{1-x}^{исх}S$ (NiAs) \rightarrow $Fe_{1-x}^{исх}S$ (2С) ($PoII \rightarrow PoI$) и в реакции распада участвует фактически уже фаза PoI (см. рис. 30,б). В этом случае механизм реакции распада, как было показано в эксперименте, изменяется.

Распад твердого раствора $Fe_{1-x}S$ со структурой NiAs

Распад твердого раствора $Fe_{1-x}S$ со структурой NiAs, который можно наблюдать в области II фазовой диаграммы (см. рис. 30), в [36, 136] исследовался с возрастающей степенью подробности.

Так как в этих работах использовался один образец с составом $Fe_{0,974}S$, авторы могли изучать лишь процессы в той части фазовой диаграммы, которая ограничена слева координатой $x = 0,026$. Фазовые отношения в непосредственной близости к стехиометрическому FeS ($0 < x < 0,026$) оставались вне поля зрения. В результате выпала очень интересная и важная часть фазовой диаграммы (см. гл. 5), но это связано с тем, что такие эксперименты требуют особого подхода и существенного изменения методики.

Итак, обратимся к эксперименту в области II фазовой диаграммы. Сульфид с максимальным содержанием железа ($Fe_{0,974}S$) получали после выдержки образца в однофазной (для данного состава) области фазовой диаграммы ($T_1 = 138^\circ C$) в течение 30 мин. Как показал анализ дифрактограмм образца, полученных при $138^\circ C$, после такой термообработки авторы получали почти гомогенный пирротин (рис. 31,а, $Po^{нсx}$), правда, полуширина его базисного рефлекса 004 превышала полуширину рефлексов на дифрактограмме стандарта на 12–15%. Следов дополнительных фаз не наблюдалось².

При изучении распада сульфидов с меньшей концентрацией железа исходными служили двухфазные ассоциации $Tr + Po$, полученные из $Fe_{0,974}S$ в результате его распада в двухфазной области диаграммы при заданной температуре $T_1 < 131^\circ C$. Состав сульфида в ассоциации задавался подбором температуры T_1 , при которой образец выдерживался в течение необходимого времени. Это время выбиралось так, чтобы реакция распада прошла до конца и в двухфазной ассоциации было практически достигнуто равновесие. Степень гомогенности пирротина в ассоциации, затем использовавшегося в качестве исходной фазы, контролировалась по ширине его рефлекса 004. Уширение свыше 10% по сравнению со стандартом не допускалось. Варьируя температуру T_1 от 130 до $100^\circ C$, можно было получить сульфиды в диапазоне составов от $Fe_{0,968}S$ до $Fe_{0,945}S$. Этого оказалось достаточно для выявления основных особенностей процесса распада, связанных с различием в составе.

На рис. 31 приведены два типичных примера, иллюстрирующих первую стадию распада $Fe_{0,974}S$ и $Fe_{0,964}S$ при температуре 90 и $79^\circ C$. Во втором случае троилит в исходном образце не претерпевает никаких изменений, он в реакции не участвует, и все изменения на дифрактограммах обусловлены распадом присутствующего в ассоциации пирротина — $Fe_{0,964}S$.

Анализ главных характерных особенностей процесса распада удобно начать со случая, когда исходный образец содержал одну фазу $Fe_{0,974}S$ (см. рис. 31,а). Основные изменения на дифрактограммах сводятся к тому, что интенсивность рефлекса исходного пирротина уменьшается,

² Очень слабый рефлекс при $\theta \sim 38,6^\circ$ дает алюминиевая фольга, предохраняющая образец от окисления.

а в анализируемом интервале углов возникают два рефлекса, соответствующие двум новым фазам. Одна из них (PoI) характеризуется параметром c , свойственным фазе со структурой типа троилита, вторая фаза ($PoII$) имеет структуру исходного сульфида, причем ее количество и состав меняются в ходе распада. Состав фазы PoI близок к стехиометрическому FeS и на первой стадии распада практически постоянен. Интенсивность рефлекса этой фазы растет со временем, его полуширина несколько превышает аппаратурную.

Аналогичная картина наблюдается и во втором случае, когда исходной была двухфазная ассоциация (см. рис. 31,б). Основное очевидное отличие состоит в том, что рефлекс в области $\theta \approx 37,50^\circ$ имеет сложный характер, так как содержит, кроме рефлекса вновь образующейся фазы PoI , рефлекс стехиометрического троилита, содержащегося в исходной ассоциации ($Tr^{исх}$). Для выяснения характера изменения параметров рефлексов каждой из фаз в этом случае необходим детальный анализ дифрактограмм с применением процедуры разложения на компоненты.

Рассмотрим основные результаты этих экспериментов, используя пример, приведенный на рис. 31,б, где даны типичные дифрактограммы, полученные на промежуточных стадиях распада, разложенные на отдельные рефлексы, соответствующие различным фазам.

Сложный рефлекс при $\theta \approx 37,50^\circ$ в экспериментах, где исходной была двухфазная ассоциация, может быть разложен на два. Первый из них ($Tr^{исх}$) имеет угловое положение и полуширину, соответствующие стехиометрическому троилиту в исходной ассоциации. Постоянство параметров этого рефлекса указывает на неизменность этой фазы на всем протяжении кинетического эксперимента. Появляющийся в этой области углов рефлекс первой из двух вновь образующихся фаз (PoI) заметно уширен и несколько смещен вправо относительно рефлекса фазы $Tr^{исх}$. Интенсивность рефлекса фазы PoI , точно так же как и при распаде гомогенного сульфида (см. рис. 31,а), возрастает со временем, а угловое положение и полуширина этого рефлекса практически не изменяются на первой стадии превращений в системе. Средний состав образующегося троилита очень мало отличается от стехиометрического FeS : в случае распада $Fe_{0,964}S$ при $T_2 = 90^\circ C$, например, он соответствует формуле $Fe_{0,997}S$, а разброс по составу соответствует величине $\Delta x \approx 0,003$.

Многочисленные эксперименты показали, что уширение рефлекса образующегося троилита тем больше, чем больше степень пересыщения исходного сульфида, т.е. чем ниже T_2 (при одном и том же составе распадающейся фазы) или чем выше концентрация железа в исходной фазе (при одной и той же температуре T_2). Кроме того, при более высокой степени пересыщения исходного сульфида для образующегося троилита, по-видимому, характерен несколько больший дефицит катионов железа, т.е. его состав в большей степени отличается от стехиометрического FeS , что проявляется в большем сдвиге рефлекса в сторону больших углов.

Правый рефлекс на дифрактограммах (см. рис. 31,б) также может быть разложен на два: один соответствует второй фазе в исходной ассоциации — $Fe_{0,964}S$ ($Po^{исх}$), а другой, сильно уширенный — областям исходного сульфида (также со структурой $NiAs$) с изменяющимся в процессе распада средним составом ($PoII$). Угловое положение (и профиль) этого

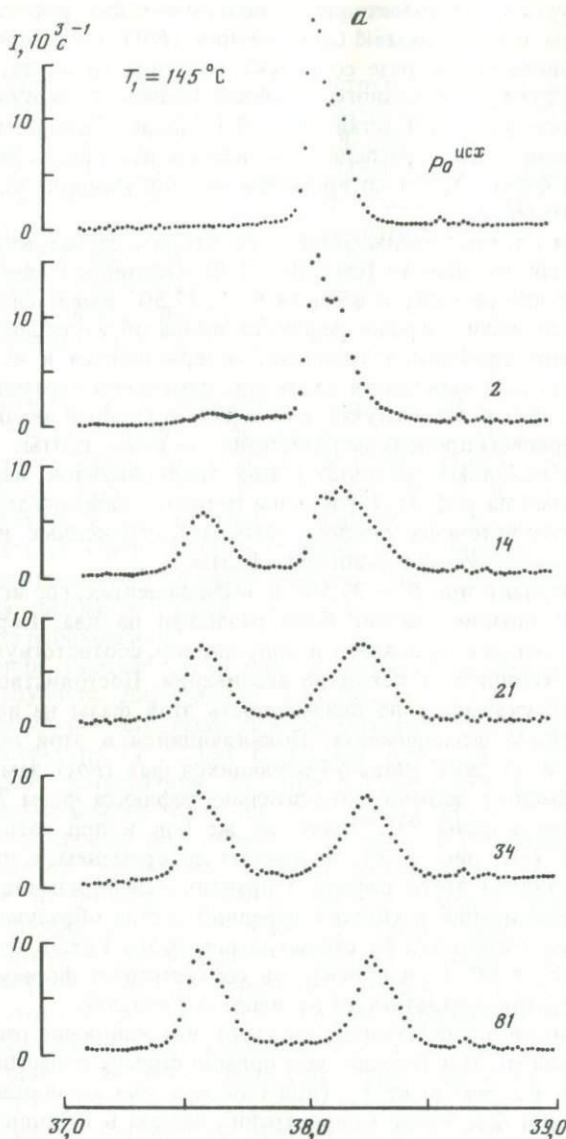
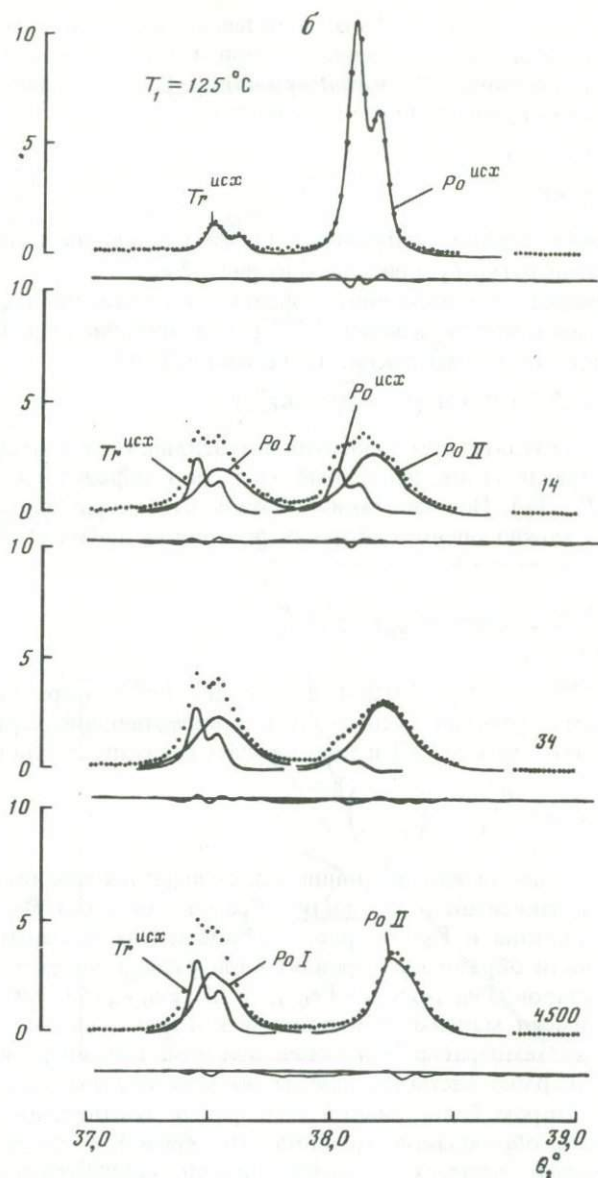


Рис. 31. Распад $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$ при 90°C (а) и $\text{Fe}_{0,964}\text{S}$ при 79°C (б). Фрагменты дифрактограмм (область рефлекса 004NiAs), полученные через различные промежутки времени после начала распада (время — в мин). Для одного случая приведены результаты разложения дифрактограмм на компоненты

второго рефлекса в ходе процесса распада непрерывно меняется, медленно приближаясь к положению, соответствующему равновесной при этой температуре фазе PoII .

Отмеченные изменения на дифрактограммах характеризуют процесс



распада в области II в целом. Детальный анализ дифрактограмм позволяет выделить с различной степенью условности и охарактеризовать количественно несколько стадий и "элементарных" процессов. Наиболее просто проанализировать один из этих процессов — накопление фазы PoI (троилита) в системе. Очень удобно проследить за скоростью накопления троилита в экспериментах, в которых исходной была одна фаза ($Fe_{0,974}S$). Благодаря тому что рефлекс образующегося троилита в этом случае изолирован от рефлексов других фаз на дифрактограмме (см. рис. 31,а),

его интенсивность S могла быть определена простым суммированием интенсивностей в заданном интервале углов и служила мерой количества образованного троилита. По интенсивности рефлекса можно определить (для момента τ) степень полноты реакции

$$\alpha(\tau) = \frac{S(\tau) - S(0)}{S(\infty)}.$$

Кинетические кривые, полученные таким упрощенным способом для нескольких температур T_2 , приведены на рис. 32,а.

Для получения количественных оценок скорости процесса экспериментальная кинетическая кривая $S^{\text{эксп}}(\tau)$ аппроксимировалась обычно используемой в задачах макрокинетики функцией [9]:

$$S^{\text{теор}}(\tau) = S^{\text{эксп}}(0) + A [1 - \exp(-k\tau^n)],$$

где $S^{\text{эксп}}(0)$ — результат суммирования интенсивностей в соответствующем фазе *PoI* интервале углов, найденный из первой дифрактограммы (после достижения $T = T_2$). Получив таким образом параметры модельной функции A , k и n , можно оценить скорость реакции на любой стадии процесса распада:

$$V(\tau) = \frac{d\alpha(\tau)}{d\tau} = kn\tau^{n-1} \exp(-k\tau^n),$$

где $\alpha(\tau) = [S^{\text{теор}}(\tau) - S^{\text{эксп}}(0)]/A = 1 - \exp(-k\tau^n)$ — определенная выше степень полноты реакции распада. Для количественной характеристики начальной стадии в работе [36] использовалась величина скорости

$$V_{0,5} = V(\tau_{0,5}) = \frac{n \ln 2}{2} \left(\frac{k}{\ln 2} \right)^{1/n},$$

где $\tau_{0,5}$ — время накопления половины образующегося троилита.

Характерна зависимость скорости образования фазы *PoI* от состава исходного пирротина и T_2 . На рис. 32,б приведена температурная зависимость скорости образования троилита при распаде пирротинных четырех различных составов: $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$ (1), $\text{Fe}_{0,963}\text{S}$ (2), $\text{Fe}_{0,960}\text{S}$ (3) и $\text{Fe}_{0,956}\text{S}$ (4). Кривые 2–4 имеют максимум, положение которого смещается в сторону более высоких температур при более высокой концентрации вакансий в исходном твердом растворе, причем во всех случаях на кривых есть участок, на котором более низкой температуре соответствует более высокая скорость образования троилита. На кривой 1, соответствующей распаду твердого раствора с самой низкой концентрацией вакансий $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$, есть участок с резким возрастанием скорости при приближении к $T_2 = 86,6^\circ\text{C}$. Этот любопытный случай, заслуживающий особого внимания, еще не получил должного объяснения. Ясно только, что на фоне структурного превращения *PoII* \rightarrow *PoI* химические превращения могут сильно ускоряться.

Отметим еще одну особенность процесса распада, позволяющую рассматривать его как процесс *двустадийный*, хотя эта "классификация" и носит формальный характер. Уже отмечалось, что образующиеся на первой стадии фазы *PoI* и *PoII* характеризуются несколько уширенными

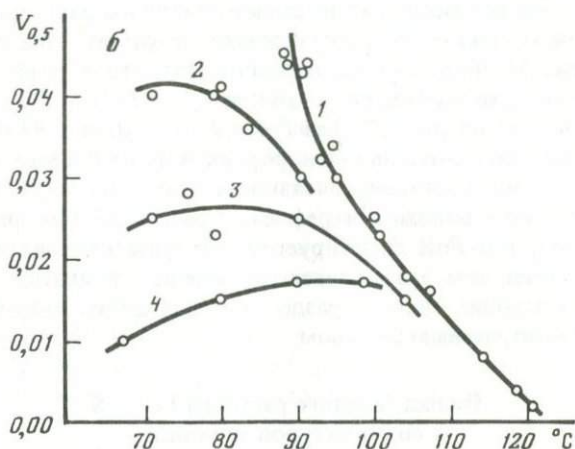
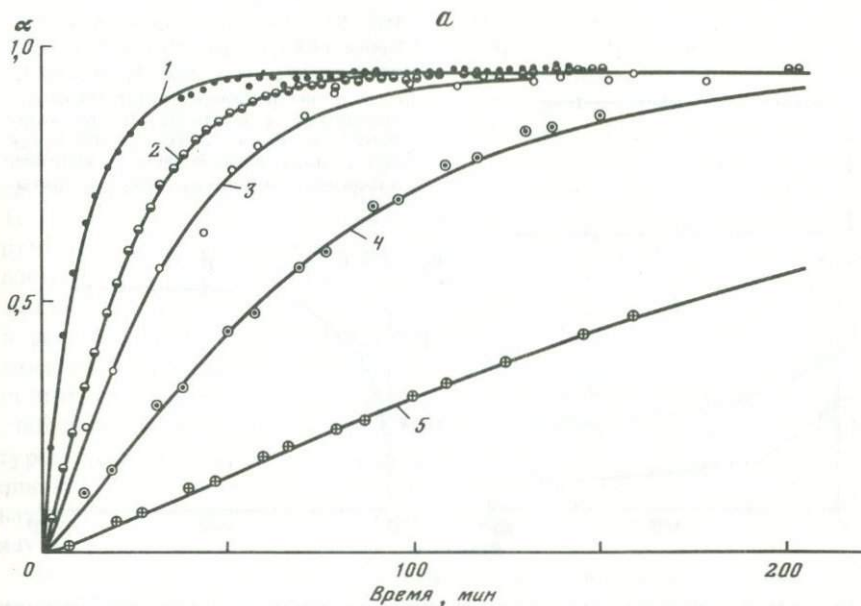
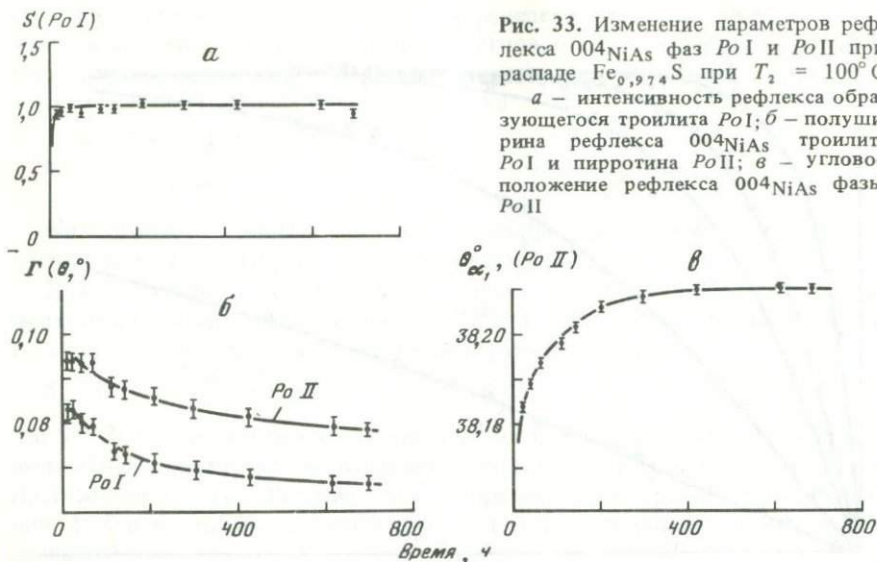


Рис. 32. Кинетика распада $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$

a — T_2 : 1 — $88,5^\circ\text{C}$; 2 — $100,5$; 3 — $107,0$; 4 — $114,0$; 5 — 120°C ; *b* — зависимость скорости реакции распада от T_2 : 1 — для $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$; 2 — для $\text{Fe}_{0,962}\text{S}$; 3 — для $\text{Fe}_{0,960}\text{S}$; 4 — для $\text{Fe}_{0,956}\text{S}$

рефлексами, причем большей степени пересыщения соответствует более значительное уширение. Более выражено уширение рефлекса фазы $PoII$, оно значительно и при распаде слабо пересыщенного твердого раствора, когда образующийся троилит сразу представляет собой практически стехиометрический FeS . Очевидно, что уширение рефлекса фазы $PoII$ обусловлено ее значительной химической гетерогенностью. Формирование фаз со строго равновесным составом (отвечающим изотермическому сечению

Рис. 33. Изменение параметров рефлекса 004_{NiAs} фаз PoI и $PoII$ при распаде $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$ при $T_2 = 100^\circ\text{C}$
 а — интенсивность рефлекса образующегося троилита PoI ; б — полуширина рефлекса 004_{NiAs} троилита PoI и пирротина $PoII$; в — угловое положение рефлекса 004_{NiAs} фазы $PoII$



равновесной фазовой диаграммы) требует значительно более длительного времени, чем собственно распад исходного твердого раствора на две фазы с контрастным составом. В этом убеждают результаты анализа дифрактограмм. На рис. 33 приведена зависимость параметров рефлексов фаз PoI и $PoII$ от времени для распада $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$ при $T_2 = 100^\circ\text{C}$.

Полуширина рефлексов (Γ) фаз PoI и $PoII$ (см. рис. 33,б) уменьшается постепенно (часы), хотя площадь рефлекса фазы PoI уже через несколько минут достигает постоянного значения (см. рис. 33,а). Из характера изменения углового положения рефлекса фазы $PoII$ (см. рис. 33,в) особенно очевидно, что $PoII$ формируется как фаза определенного состава значительно позже, чем завершается накопление троилита, т.е. уже после того, как происходит полное разделение исходного твердого раствора на две фазы с контрастным составом.

Распад твердого раствора Fe_{1-x}S со структурой троилита

При изучении механизма и кинетики распада другой структурной модификации твердого раствора Fe_{1-x}S в работе [36] были использованы две схемы. Первая схема предусматривала подготовительный этап, на котором исходный сульфид нужного состава готовится в высокотемпературной структурной модификации (NiAs) и затем быстро переводится в низкотемпературную модификацию (см. рис. 30,б, схематически обозначено дугой со стрелкой) резким охлаждением (5–10 с) до низкой температуры (обычно 25°C), при которой образец может сохраняться неизменным достаточно долго (по крайней мере часы). Затем температура на образце также достаточно быстро (10–20 с) поднимается до $T = T_2$, при которой и изучается химический распад. Неудобства этой схемы связаны с необходимостью извлекать образец из рентгеновской камеры и вновь помещать

его в камеру. При такой процедуре возникает вероятность незначительного нарушения юстировки дифрактометра, что при количественных измерениях может приводить к появлению заметных погрешностей (в интенсивности рефлексов и в меньшей степени в угловом положении). Эта схема, однако, обеспечивает минимальные погрешности во временной шкале эксперимента и гарантирует сохранность состава исходного твердого раствора при подготовительных процедурах. Вторая схема (см. рис. 30,б, прямая стрелка) эксперимента более проста в реализации. После получения твердого раствора со структурой NiAs нужного состава ($Fe_{0,974}S$ или пирротин с более низким содержанием железа, ассоциированный с троилитом) температура на образце, находящемся в рентгеновской камере, понижается (1,5–3 мин) до $T = T_2$, и с этого момента начинается изучение превращений в системе. В этом случае на подготовительной стадии эксперимента пересекается линия T_M на метастабильной фазовой диаграмме и исходный твердый раствор $PoII$ со структурой NiAs превращается в низкотемпературную структурную модификацию PoI ($2C$). Таким образом, к моменту достижения T_2 твердый раствор начального состава имеет структуру типа троилита, распад которого может изучаться.

Выбор одной из этих двух схем диктовался в каждом конкретном случае его спецификой. В случае быстрого распада, например, выбиралась первая схема. Результаты двух экспериментов, проведенных по второй схеме, приведены на рис. 34. Ясно, что исходный твердый раствор $Fe_{0,974}S$, имевший при $T_1 = 145^\circ C$ структуру NiAs ($c = 5,813 \text{ \AA}$), к моменту первого измерения при $T = T_2$ ($\tau = 2$ мин) весь превращается в низкотемпературную модификацию без изменения состава. Вывод о сохранении состава твердого раствора (после охлаждения до $T = T_2$) косвенно следует уже из того факта, что в системе не появляется дополнительной фазы (или фаз) другого состава. Кроме того, величина параметра c новой фазы в точности соответствует таковой исходного твердого раствора, если исходить из зависимости состав–параметр c для твердого раствора с троилитовой структурой.

Сопутствующее превращению $PoII \rightarrow PoI$ изменение магнитной структуры отчетливо проявляется на мессбауэровских спектрах. Характерный пример был приведен в гл. 3 — превращение в $Fe_{0,934}S$ идет при $T_M \approx 180 \text{ K}$.

Самой важной особенностью распада твердого раствора с троилитовой сверхструктурой является *одновременное появление двух новых фаз* при строгом постоянстве состава сохраняющейся исходной фазы. Две появляющиеся фазы PoI и $PoII$ дают сильно уширенные рефлексы, что в первую очередь объясняется широким спектром их составов (впрочем, нельзя исключить полностью и возможного влияния на ширину рефлексов малого размера когерентно рассеивающих областей и внутренних напряжений в образующихся фазах). Это распределение составов в каждой из образующихся фаз на первом этапе практически не изменяется, о чем свидетельствует постоянство углового положения и контуров профиля рефлексов и их полуширины на дифрактограммах. Эти фазы имеют "средний" состав, приближающийся к составу в равновесной при данной температуре ассоциации $T\tau + Po$. Таким образом, и здесь может быть вы-

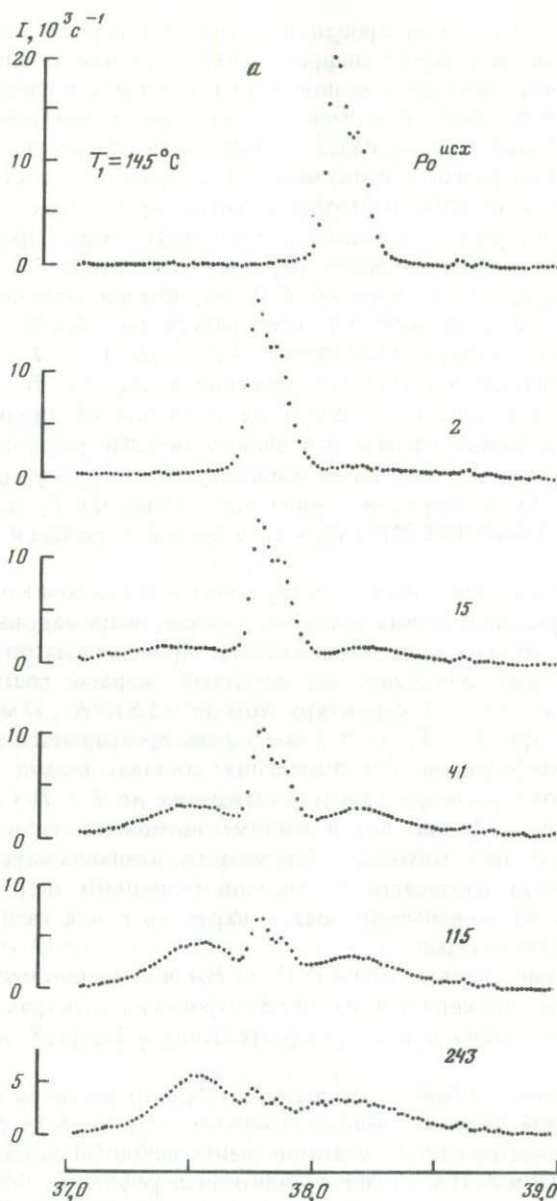
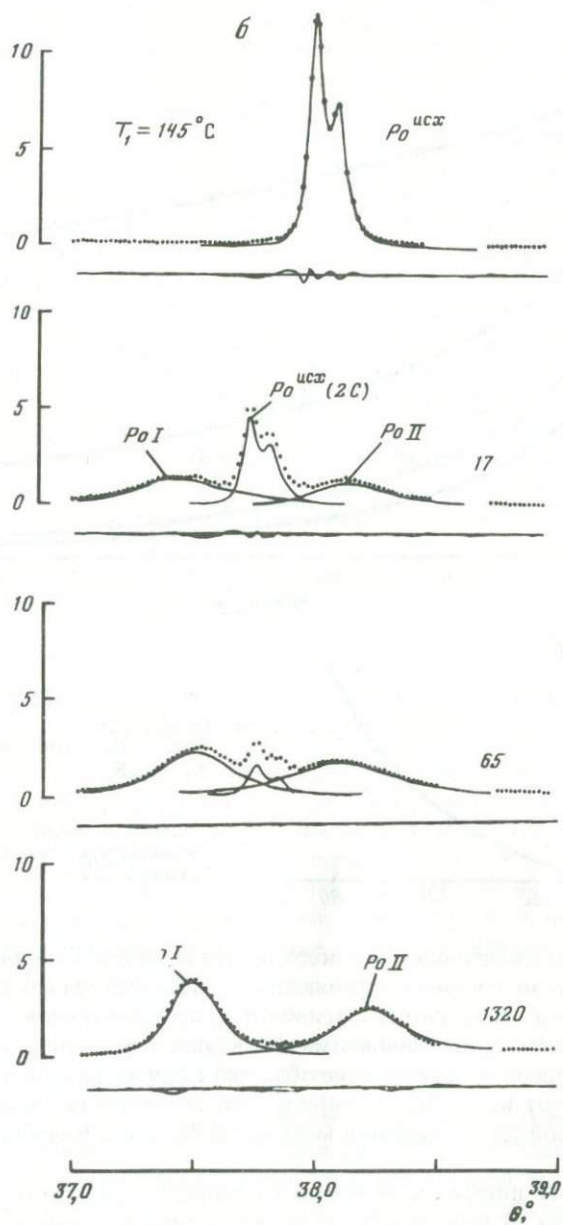


Рис. 34. Распад в области I. Базисный рефлекс 004_{NiAs} при распаде $\text{Fe}_{0.974}\text{S}$
a – при 65,5; *б* – при 75,5° С; время – в мин

делен этап распада, на котором из гомогенного твердого раствора выделяются две фазы с контрастным составом. Однако в этом случае на первом этапе практически до полного исчезновения исходного твердого раствора строго сохраняется его состав, и это принципиально отличает распад в области I от рассмотренного ранее.



Все отмеченные особенности распада хорошо видны на двух приведенных примерах (рис. 34) и отчетливо проявляются при разложении на компоненты экспериментальных дифрактограмм, полученных [36] для случая распада $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$ при $T_2 = 75,5^\circ\text{C}$ (см. рис. 34,б) Результаты разложения показывают, что угловое положение рефлекса сохраняющейся исход-

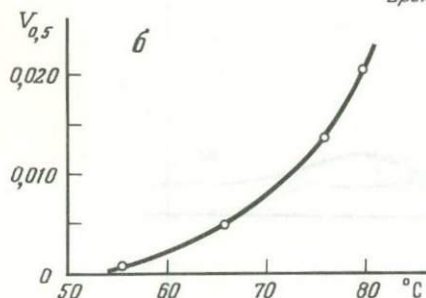
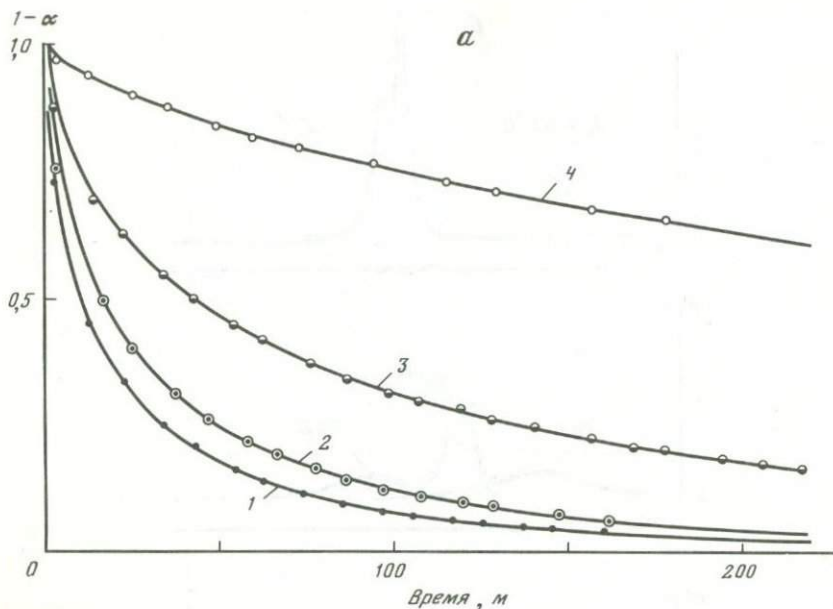


Рис. 35. Кинетика распада $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$

a — T_2 : 1 — 79,7°C, 2 — 75,5; 3 — 65,5; 4 — 55,5°C; *б* — зависимость скорости реакции распада $V_{0,5}$ от T_2

ной фазы строго постоянно, его полуширина остается близкой к аппаратурной. Постоянство состава сохраняющейся части исходного твердого раствора на первом этапе распада приводит к предположению, что в данном случае мы имеем дело с большими флуктуациями состава в малых объемах, приводящими к образованию областей с двумя фазами, отличающимися по составу от исходного сульфида. Эта особенность является, по-видимому, ключевой для понимания механизма процесса распада в этой области в целом.

Представляет интерес и зависимость скорости распада на первом этапе от температуры. В данном случае скорость распада удобнее оценивать по скорости уменьшения интенсивности (площади) рефлекса исходного сульфида, так как его параметры легко определяются с достаточной точностью. На рис. 35, *a* приведены четыре типичные кинетические кривые, характеризующие первый этап распада $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$ в области I при $T_2 = 55,5$; 65,5; 75,5 и 79,7°C. В этом случае кинетические кривые аппроксимировались функцией

$$\text{Стор}(\tau) = A \exp(-k\tau^n),$$

и определялась скорость распада $V_{0,5} = |V(\tau_{0,5})|$, соответствующая моменту, когда количество исходного сульфида было равно половине его количества, содержащегося в образце в момент измерения рефлекса этой фазы на первой дифрактограмме (после достижения $T = T_2$). Величина $V_{0,5}$ была определена для нескольких температур, и ее зависимость от T_2 приведена на рис. 35,б. Очевидно монотонное падение скорости распада с уменьшением температуры. Ясно, что кинетику процесса в значительной степени определяет механизм роста, и изменение скорости процесса в целом обусловлено, очевидно, температурной зависимостью коэффициента катионной диффузии.

При распаде в области I обе образующиеся фазы к моменту полного исчезновения исходного твердого раствора (конец первого этапа) имеют очень широкий спектр составов, и формирование равновесных фаз, соответствующих изотермическому сечению равновесной фазовой диаграммы, как и в предыдущем случае (распад в области II, вторая стадия), требует длительного времени. Принципиального отличия в протекании второй стадии в этих двух областях фазовой диаграммы нет. Вторая стадия процесса при распаде в области I (как и в области II) протекает тем быстрее, чем выше T_2 .

Структурное превращение $PoII \rightarrow PoI$ представляет особый интерес и будет подробно рассмотрено в гл. 5.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ МОДЕЛЕЙ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА

При анализе кинетики и механизма распада в различных частях фазовой диаграммы системы Fe-S в работах [36, 136] были использованы чисто "геометрические" следствия принципиальной термодинамической модели двухфазной ассоциации и свойства решений уравнения диффузии для некоторых частных случаев. В этих работах предпринята попытка сформулировать единую концепцию превращений в типичной области фазовой диаграммы, которая учитывала бы главные следствия термодинамической модели на примере конкретной системы.

Термодинамическая модель двухфазной ассоциации $Tr + Po$

Термодинамический подтекст, подразумеваемый двухфазной областью на фазовой диаграмме, иллюстрируется рис. 30. Внизу схематически представлена термодинамическая модель этой двухфазной ассоциации — две кривые свободной энергии Гиббса: для фазы PoI со структурой типа троилита и для фазы $PoII$ со структурой типа $NiAs$. В соответствии с такой моделью обе фазы метастабильно существуют в некотором общем концентрационном интервале. Общая касательная указывает точки, соответствующие составам равновесных фаз при T_2 . Точка с координатой x_0 — точка пересечения кривых Гиббса двух фаз. Правее точки x_0 относительно более устойчива метастабильная фаза со структурой $PoII$, левее — со структурой PoI . Поскольку нас интересуют возможные способы альтернативного

поведения этих метастабильных фаз, мы должны обратить особое внимание на смысл этих "внутренних" ветвей свободной энергии на термодинамической схеме. Координата пересечения x_0 зависит от температуры, и кривая T_M на фазовой диаграмме является геометрическим местом точек пересечения кривых Гиббса при различных температурах.

Вполне логичной альтернативой такому варианту термодинамической модели для ассоциации $Tr + Po$ как будто бы может рассматриваться другой вариант: одна непрерывная кривая свободной энергии, которая при малых x соответствует фазе PoI , а при больших — фазе $PoII$. Промежуточным составам в этом случае должна соответствовать некоторая "промежуточная" структура. Однако полученные в работах [36, 136] результаты заставляют выбрать первую схему с двумя независимыми пересекающимися кривыми свободной энергии.

Рассмотрим основные аргументы в пользу такого выбора, которые дает эксперимент. В первую очередь это возможность одновременного существования (при постоянной температуре) фаз PoI и $PoII$, имеющих одинаковый состав (существование "переохлажденного" твердого раствора), что было экспериментально доказано прямыми рентгеновскими измерениями (см. гл. 5). Действительно, самой важной отличительной особенностью первой схемы является то, что кривые свободной энергии для двух структурных модификаций не переходят одна в другую, а имеют при "промежуточных" составах две пересекающиеся ветви. Координата точки пересечения этих кривых (x_0) соответствует составу, при котором одна относительно более устойчивая структурная модификация сменяется другой, именно такая схема допускает существование твердого раствора одного и того же состава в двух различных структурных модификациях. Логичным представляется и то, что скорость структурного превращения $PoII \rightarrow PoI$ может уменьшаться (см. гл. 5) при уменьшении степени переохлаждения высокотемпературной фазы $PoII$, несмотря на то что при этом система может находиться при более высокой температуре. Решающее значение в данном случае для скорости превращения (зародышеобразования) имеет, видимо, степень переохлаждения и соответственно термодинамический стимул процесса, а не уровень флуктуаций в системе, не диффузионная подвижность компонентов.

Приведенные на рис. 30 схемы (внизу) отражают наблюдавшиеся в экспериментах процессы. Здесь представлены две ситуации, которые возникают в эксперименте, когда исходный сульфид $Fe_{1-x}^{исх}S$ из однофазной области резко охлаждается до некоторой температуры T_2 . Попадая в область II, сульфид оказывается в условиях, при которых метастабильно устойчивая фаза $PoII$ сохраняет свою структуру (см. рис. 30, а). В первый момент исходное состояние системы отражает точка $x^{исх}$ на кривой свободной энергии твердого раствора со структурой фазы $PoII$. Другая схема (см. рис. 30, б) соответствует случаю, когда после охлаждения исходного твердого раствора до T_2 он попадает в область I, пересекая линию T_M . Пересечение линии T_M вызывает превращение метастабильной фазы $PoII$ в фазу PoI , означющее на схеме переход с одной кривой свободной энергии на другую, если существует кинетически обеспеченный механизм такого перехода. Процесс распада в этом случае идет уже в твердом растворе со структурой PoI .

Модель процесса зародышеобразования

Рассмотрим некоторые следствия из приведенной термодинамической схемы для кинетики распада в различных изотермических сечениях двухфазной области в предположении, что определяющим кинетику процессом является зародышеобразование.

Отметим прежде всего, что образование зародышей фазы со структурой PoI в твердом растворе, имеющем структуру фазы $PoII$, действительно термодинамически обусловлено, если принята схема верна. Из схемы, приведенной на рис. 36, а, получаем [42], что образование такого зародыша приводит к выигрышу в объемной свободной энергии, отнесенной к одному атому:

$$\Delta g_v = KC = g_2^I - g_2^{II} - \frac{\partial g^{II}}{\partial x} x^{исх},$$

где $g_2^I(0, T_2)$; $g_2^{II}(x^{исх}, T_2)$ — значения величин свободной энергии для каждой из фаз при температуре распада T_2 ; $x^{исх}$ — исходный состав фазы $PoII$ (исходного твердого раствора).

Выражение свободной энергии Гиббса для фазы PoI (троилита) в [36] было найдено в виде

$$G^I(T) = g^I N = H(T) - TS(T) \text{ (кал/моль)},$$

где N — число Авогадро; $H(T)$, $S(T)$ — выражения для энтальпии и энтропии в виде полиномов 5-й степени от температуры T , полученные при аппроксимации соответствующих значений для H и S , взятых из работы [81], где они были получены из низкотемпературных калориметрических измерений. Зависимость G^I от состава x для фазы PoI неизвестна, она получена только для сечения $x = 0$. Для анализа процесса зародышеобразования этого достаточно, если принять (пусть несколько противоречая эксперименту), что зародыши образующейся фазы PoI — это стехиометрический FeS (троилит), состав которого соответствует $x = 0$.

Термодинамические параметры фазы $PoII$ определить экспериментально, например используя традиционный метод калориметрии, в данном случае принципиально невозможно. Фаза $PoII$ при низких температурах просто не существует из-за фазового превращения $PoII \rightarrow PoI$. А в том диапазоне температур и составов, для которого нам нужны данные о термодинамическом потенциале фазы $PoII$, время жизни этой метастабильной фазы настолько мало, что произвести экспериментальное измерение ее теплоемкости вряд ли можно из-за ее химического распада в поле двухфазной области. Фаза стабильна лишь выше α -кривой на фазовой диаграмме.

В работе [36] предпринята любопытная попытка использовать косвенный способ оценки зависимости свободной энергии от состава для фазы $PoII$, опираясь на экспериментально определенные координаты границы двухфазной области, согласно с ними G -кривую фазы $PoII$, задаваемую эмпирически.

Не обременяя себя поиском априорных аргументов в пользу единственного из эмпирически задаваемых типов функций, как это чаще всего делается в экспериментальной минералогии, будем просто искать $G^{II}(x, T)$ в приближении регулярного раствора [35]:

$$G^{II}(x, T) = a + cx(1-x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)],$$

где a , c — параметры, которые требуется определить из условия $\Delta G_v = \Delta g_v N = 0$ и $x^{исх} = x^{II}$ при температуре равновесия T_2 (см. рис. 36, а). Каждая пара значений (x_j^{II}, T_{2j}) дает координату j -й точки на T^α -кривой. Взяв на этой кривой любые две такие точки с координатами (x_1^{II}, T_{21}) и (x_2^{II}, T_{22}) , параметры a и c можно опре-

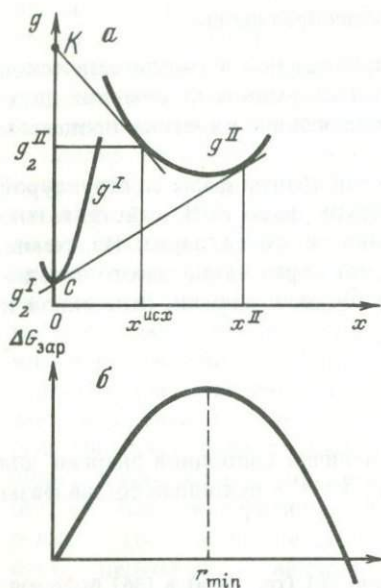


Рис. 36. Свободная энергия g^{II} , отнесенная к одному атому пересыщенного твердого раствора с составом $x^{\text{исх}}$, имеющего структуру NiAs, и троилита g^{I} при температуре распада T_2 (а); зависимость свободной энергии $\Delta G_{\text{зар}}$ зародыша троилита от радиуса (б) и скорости зародышеобразования V_0 от температуры (в)

делить решением системы двух линейных уравнений:

$$\begin{cases} a + (x_1^{\text{II}})^2 c = RT_{21} \ln(1 - x_1^{\text{II}}) - H(T_{21}) + S(T_{21})T_{21}, \\ a + (x_2^{\text{II}})^2 c = RT_{22} \ln(1 - x_2^{\text{II}}) - H(T_{22}) + S(T_{22})T_{22}. \end{cases}$$

Однако в этом случае неопределенность в величинах параметров a и c оказывается слишком большой. Поэтому для определения параметров G -кривой фазы $Po\text{II}$ в [36] использовался метод наименьших квадратов, учитывающий всю совокупность точек на T^c -кривой. Оказалось, что в предположении регулярного раствора удовлетворительного решения не существует. Приемлемый результат был найден лишь при дополнении выражения для свободной энергии слагаемым вида dT , где d — третий неизвестный параметр. В этом случае были получены следующие значения параметров, согласующиеся с профилем границы двухфазной области: $a = 1,1 \cdot 10^4$, $c = -5,1 \cdot 10^5$, $d = -35$. Таким образом, традиционная модель регулярного раствора для фазы $Po\text{II}$ оказалась непригодной. Был также исследован вариант в предположении для G -кривой вида

$$G^{\text{II}}(x, T) = a_0 + a_1 x^2 + a_2 T,$$

где a_0 , a_1 , a_2 — коэффициенты, которые требовалось определить. Найденные коэффициенты оказались равными: $a_0 = 1,2 \cdot 10^4$, $a_1 = 5,4 \cdot 10^5$, $a_2 = -36$. Полученные функции $G^{\text{II}}(x, T)$ практически совпадают. Они и были использованы.

В рамках классической модели процесс образования зародышей рассматривается как результат флуктуаций состава в локальных областях пересыщенной матрицы. Для описания процессов зарождения новой фазы в твердой матрице обычно используют подход, развитый в работах [21, 42]. Изменение свободной энергии, связанное с появлением зародыша новой фазы, равно сумме изменений объемной свободной энергии, поверхностной энергии, необходимой для возникновения поверхности раздела, и энергии деформации. Для сферического зародыша радиуса r , пренебрегая упругой энергией, получаемый выирыш в свободной энергии можно представить

в виде

$$\Delta G_{\text{зар}} = \Delta g_v \frac{4}{3} \pi r^3 N_1 + \sigma_s 4\pi r^2 K_1,$$

где Δg_v — изменение объемной свободной энергии на один атом зародыша; σ_s — изменение свободной энергии на один атом поверхности зародыша; N_1 — число атомов в 1 см^3 зародыша; K_1 — число атомов на 1 см^2 поверхности зародыша. Рост зародыша возможен в том случае, если его радиус превышает радиус r_{min} (см. рис. 36, б), при котором $d(\Delta G_{\text{зар}})/dr = 0$, т.е.

$$r_{\text{min}} = -\frac{2}{\Delta g_v} \sigma_s \frac{K_1}{N_1}.$$

Критическая энергия, или энергия активации процесса образования зародыша, определяется соотношением

$$A_0 = \frac{16\pi}{3} \frac{\left(\sigma_s \frac{K_1}{N_1}\right)^3}{\Delta g_v^2}.$$

Для определения скорости зародышеобразования необходимо знать величину поверхностной энергии σ_s , которую невозможно определить прямыми физическими измерениями. Для весьма грубых оценок можно использовать следующий способ. Допустим, что нам известно значение критического радиуса r_{min}^* зародыша, например в случае распада при $T_2 = 370 \text{ К}$ твердого раствора $\text{Fe}_{0,974}\text{S}$ ($x^{\text{исх}*} = 0,026$). Тогда

$$\sigma_s^* = \sigma_s \frac{K_1}{N_1} = -\frac{r_{\text{min}}^* \Delta G_v}{2N},$$

и, задавшись величиной $r_{\text{min}}^* = 10^{-5} \text{ см}$, получаем $\sigma_s^* \approx 10^{-26} \text{ кал/атом} \cdot \text{см}$.

Считая приемлемой полученную таким способом величину поверхностной энергии для зародыша фазы PoI и используя полученные выражения для свободной энергии фаз PoI и $PoII$, можно определить характер температурной зависимости скорости роста суммарного объема зародышей троилита в начальный момент процесса. Начальная скорость в этом случае определяется как

$$V_0 = 4/3 \pi r_{\text{min}}^3 \exp\left(-\frac{A_0}{kT}\right),$$

где предэкспоненциальный множитель отвечает количеству зародышей критического радиуса r_{min} , образующихся в единицу времени в единице объема исходного твердого раствора, а величины r_{min} и A_0 определяются приведенными выше выражениями. Таким образом, скорость накопления зародышей зависит как от температуры, при которой идет распад, так и от степени пересыщения распадающейся матрицы, причем степень пересыщения определяется изменяющейся с температурой величиной термодинамического контраста между исходной и конечной фазами.

Последовательно использовать модель зарождения не позволяют две причины. Во-первых, отсутствие количественных данных о свободной энергии фаз PoI и $PoII$ в нужном интервале составов и температур — они

были заменены сугубо качественными. Во-вторых, для оценки величины удельной энергии поверхности раздела пришлось воспользоваться очень грубым способом. Однако некоторые заключения о возможной роли зародышеобразования получить удается, сопоставляя экспериментальные данные о кинетике распада с предсказаниями этой качественной теоретической модели. Как следует из рис. 36, в, на котором представлена такая зависимость, характер кривой согласуется с экспериментально наблюдаемым в области II (см. рис. 32, б). Таким образом, свойства рассмотренной модели зародышеобразования неплохо воспроизводят главные особенности кинетики процесса распада в области II. Однако необходимо иметь в виду, что характер зависимости скорости реакций от температуры может определяться и диффузионными процессами, если энергия активации диффузии достаточно мала.

Кинетика роста зародышей

В работе [36] рассмотрен и другой крайний случай, когда при распаде твердых растворов образование зародышей идет мгновенно и дальнейшее увеличение их числа можно не принимать во внимание. В нашем случае это отвечает предположению, что скорость накопления троилита определяется ростом зародышей, контролируемым диффузией. При таком превращении, сопряженном с массопереносом на значительные расстояния, должно удовлетворяться уравнение диффузии

$$D\nabla^2 c = \partial c / \partial t,$$

где D — объемный коэффициент диффузии в матрице, который, как часто предполагается, не зависит от концентрации c . При анализе диффузионного роста выделения рассматривают три приближения: инвариантности поля концентраций, приближение инвариантности размера и приближение линеаризованных градиентов концентрации. В работе [21] приведены решения уравнения диффузии для случаев роста сферического и плоского зародышей. В случае роста *сферического* выделения в бесконечной матрице изменение его *радиуса* r со временем t может быть представлено в виде

$$r = \lambda_j (Dt)^{1/2},$$

где λ_j — параметр приближения, зависящий от степени пересыщения η . Случай роста *плоского* выделения также приводит к параболической зависимости *полуширины выделения* $r_{\text{пл}}$ от времени t :

$$r_{\text{пл}} = \lambda_j (Dt)^{1/2}.$$

Воспользуемся решением уравнения диффузии в приближении инвариантности поля концентраций [21] для случая роста сферического выделения в распадающемся твердом растворе. Радиус выделения в случае роста в бесконечной матрице

$$r = (-\eta)^{1/2} (Dt)^{1/2},$$

где $-\eta = 2 \left(1 - \frac{x_0}{x_2} \right)$; $D(T_2) = d \exp(-E/RT_2)$; E — энергия активации диффузии; x_0, x_2 соответствуют составам исходного и образующегося (при

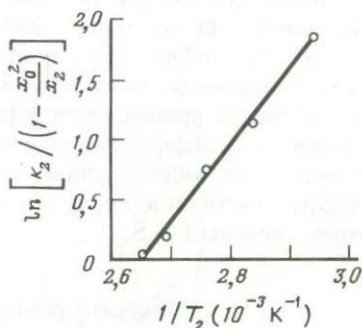
$T = T_2$) пирротинов. Степень полноты реакции α (для накопленного троилита с учетом эффекта перекрывания) может быть представлена в виде

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\alpha_f),$$

где α_f — фиктивная степень полноты реакции, равная $\alpha_f = n_1 v(t)$. Здесь n_1 — количество зародышей в единице объема матрицы; $v(t)$ — объем одного зародыша, растущего в бесконечной матрице, зависящий от времени:

$$v(t) = 4/3\pi r^3 = 4/3\pi [(-\eta)^{1/2} (Dt)^{1/2}]^3.$$

Рис. 37. Оценка энергии активации диффузии по данным кинетики распада $\text{Fe}_{0,956}\text{S}$ в области II ($T_2 = 340-377$ К)



Таким образом, в нашем случае роста сферических зародышей

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k_1 t^{3/2}),$$

где $k_1 = n_1 4/3 \pi [-\eta (T_2) D (T_2)]^{3/2}$.

Однако аппроксимация экспериментальных кинетических кривых функцией вида

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$

дала в большинстве экспериментов значение $n = 0,9-1,2 (\pm 0,02)$, что указывает на существенное отличие наблюдаемого при распаде в области II процесса от рассмотренной модели.

В случае плоского выделения в той же работе [21] в приближении инвариантности размера было получено для полуширины выделения

$$r_{пл} = (-\eta/\sqrt{\pi}) (Dt)^{1/2}.$$

Для этого случая (также с учетом эффекта перекрывания) получаем

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k_2 t).$$

Здесь

$$k_2 = n_2 [-\eta (T_2)]^2 D (T_2) = n_2 4 \left(1 - \frac{x_0}{x_2}\right)^2 d \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right).$$

Таким образом, модель этого процесса лучше согласуется с результатами эмпирической аппроксимации экспериментальных кинетических кривых ($n \approx 1$). Предполагая, что при распаде в области II определяю-

щим кинетику процесса является рост плоских выделений, можно оценить энергию активации катионной диффузии в пирротине E , которая может считаться постоянной в диапазоне температур 340–380 К. Прологарифмировав уравнение для k_2 , получим

$$-\ln \left[k_2 / \left(1 - \frac{x_0}{x_2} \right)^2 \right] = -A + B \frac{1}{T_2},$$

где $A = \ln(4n_2d)$, $B = E/R$.

Энергия активации диффузии может быть определена линейным методом наименьших квадратов. Для случая распада $\text{Fe}_{0,956}\text{S}$ по значениям k_2 , найденным аппроксимацией кинетических кривых распада при $T_2 = 377; 371,7; 362,6; 352,7; 340$ К, была получена величина $E = 12,8 (5)^3$ ккал/моль. Результаты оценки иллюстрируются рис. 37.

Таким образом, проведенный в [36] анализ моделей процессов зародышеобразования и диффузионного роста плоских зародышей показал, что вторая модель, очевидно, лучше описывает кинетику распада пересыщенных твердых растворов Fe_{1-x}S в области II двухфазного поля фазовой диаграммы системы Fe–S.

Механизм распада пересыщенных твердых растворов Fe_{1-x}S

Распад твердого раствора – сложный процесс, в котором обычно условно выделяют два основных элементарных процесса: зародышеобразование и диффузию компонентов. На первой стадии механизм и кинетика распада часто определяются зародышеобразованием. Этот процесс можно ожидать всякий раз, когда твердый раствор оказывается в двухфазной области фазовой диаграммы системы. Зародышеобразование практически не требует объемной диффузии атомов в твердой фазе, оно может идти и при весьма низких температурах, когда рост зародышей заторможен.

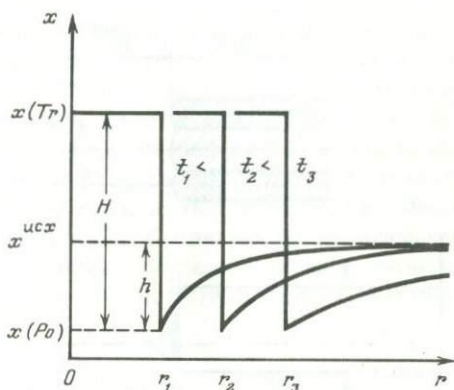
Анализ закономерностей, полученных при кинетических исследованиях твердофазовых превращений в системе Fe–S, позволяет сделать вывод, что необходимым элементарным процессом реакции распада в области II на первой стадии является образование зародышей троилитоподобной фазы PoI . Их возникновение – следствие больших флуктуаций состава в малом объеме твердого раствора. В первую очередь на это указывает то, что с начала процесса распада состав образующейся фазы PoI очень близок к составу троилита – одной из конечных фаз в равновесной ассоциации, получаемой при достижении равновесия в системе. Отметим, что характер зависимости (от T_2) скорости накопления троилита может быть объяснен в предположении, что именно кинетика зародышеобразования определяет скорость распада в целом. В нашем случае понижение температуры распада T_2 означает одновременно увеличение степени пересыщения исходного твердого раствора. Это может приводить к характерному повышению скорости образования зародышей при распаде в области II (см. рис. 32, б, кривые 1–3). Однако в диапазоне низких температур понижение темпе-

³ В скобках приведена вычисленная среднеквадратичная ошибка ($\pm 0,5$ ккал/моль).

ратуры распада T_2 должно приводить ко все более значительному снижению интенсивности флуктуаций состава в исходной матрице, а это в конце концов — к снижению скорости зародышеобразования троилита, несмотря на одновременное возрастание степени пересыщения. Это положение также хорошо согласуется с полученными закономерностями (см. рис. 32, б, кривые 2, 3).

Результаты детального анализа особенностей второй фазы — $PoII$, образующейся при распаде, указывают, однако, на существенную роль процессов диффузии, которые приводят к значительному перераспределению компонентов в объеме. Характер изменения состава (см. рис. 33, в) и ко-

Рис. 38. Изменение концентрационного профиля вблизи зародыща троилита со временем при распаде в области II



личества этой фазы свидетельствует о постепенном изменении состава части матрицы, свободной от зародышей троилита. На рис. 38 схематически представлен концентрационный профиль в матрице вблизи образующегося зародыща троилита и изменение этого профиля со временем. На всем протяжении распада в твердом растворе существуют области с различной концентрацией ионов железа: рефлекс фазы $PoII$ сильно уширен.

Кинетика процесса накопления троилита, отнесенного к первой стадии реакции, определяется, следовательно, не только скоростью зародышеобразования, но и скоростью роста зародышей троилита. Как было показано в [36], кинетика роста зародышей троилита может характеризоваться, как и зародышеобразование, характерной зависимостью скорости роста объема выпадающей фазы — функцией с максимумом. Это заставляет считать равноправным объяснением суммарной кинетической кривой такое, в котором определяющая роль принадлежит диффузионным процессам роста. К моменту, когда накопление троилита завершено практически полностью, заканчивается первый этап реакции распада. Второй этап — формирование фаз с составом, строго соответствующим равновесной фазовой диаграмме, требует значительно большего времени (см. рис. 33, а), чем первый: он обеспечивается твердофазовой катионной диффузией в условиях малых градиентов концентрации в системе. Этот второй этап протекает тем медленнее, чем ниже T_2 , что объясняется температурной зависимостью коэффициента объемной диффузии.

Таким образом, процесс распада в области II состоит из двух этапов на первом этапе — зародение и рост троилита (см. рис. 33, а), причем оба

процесса могут играть важную роль в формировании кинетики процесса в целом; на втором — формирование состава фаз в результате диффузии катионов, причем наиболее заметно этот процесс проявляется в формировании второй фазы — пирротина (см. рис. 33, б, в). Если первая стадия часто идет тем быстрее, чем ниже температура распада T_2 , то вторая стадия во всех случаях ускоряется при более высоких температурах.

Обратимся теперь к более сложному случаю и рассмотрим возможный механизм распада $Fe_{1-x}S$ в области I. Химической реакции распада в этом случае предшествует структурное превращение $PoII \rightarrow PoI$ (см. рис. 34). Распад образовавшегося сульфида со структурой PoI на две фазы, как пра-

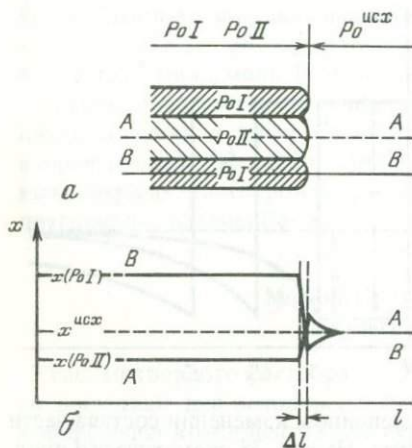


Рис. 39. Распределение вакансий в объеме при ячеистом распаде в области I

а — исходная фаза $Po^{исх}$ распадается на PoI и $PoII$; б — концентрационный профиль вдоль сечений A и B

вило, более медленный, чем распад в области II. Отличительной особенностью распада в области I является одновременное образование фаз PoI^* и $PoII^*$ с довольно широким диапазоном составов, причем распределение составов внутри каждой из фаз на первом этапе практически не меняется. В то же время, и это, пожалуй, самая важная отличительная черта распада в области I, состав распадающегося твердого раствора строго сохраняется практически до полного его исчезновения. Первый этап завершается образованием двух фаз, состав которых затем медленно приближается к их равновесным значениям.

Сохранение состава исходного твердого раствора (см. рис. 34) приводит к заключению, что мы имеем дело с большими флуктуациями состава в малых объемах, приводящими к образованию сразу двух новых фаз. Процесс такого рода — ячеистый распад — известен в металловедении [9]. Для него характерно, в отличие от распада в области II, монотонное увеличение скорости при повышении температуры (см. рис. 35, б). По-видимому, в данном случае кинетику распада в более значительной степени определяют процессы роста и изменение скорости процесса в целом определяется в основном температурной зависимостью коэффициента катионной диффузии. Влияние на кинетику степени пересыщения проявляется, по-видимому, слабо.

Схема наиболее вероятного механизма распада в области I следующая. На рис. 39, б приведена предполагаемая зависимость концентрации вакан-

сий (x) в двух различных сечениях (A и B) исходного твердого раствора. Образующийся слоистый продукт содержит две фазы (PoI и $PoII$ на рис. 39, a). Процессы диффузии, лимитирующие скорость роста этого многослойного продукта, локализованы на границе с матрицей (исходным твердым раствором) и обеспечиваются диффузией на границе раздела [9]. Состав слоев продукта тяготеет к равновесным составам фаз при данной температуре. Первая стадия процесса завершается образованием таких слоев во всем объеме исходного твердого раствора. Затем следует стадия окончательного формирования фаз равновесного состава, которая обеспечивается, как и в случае распада в области II, объемной диффузией катионов.

Такими представляются два различных процесса распада в одной двухфазной области на равновесной фазовой диаграмме. Предложенный подход к анализу механизма процессов распада "под α -кривой" весьма перспективен и может быть использован и для других систем. Заметим, что при построениях не использовались какие-либо специфические особенности системы Fe-S, кроме вида метастабильной фазовой диаграммы. К сожалению, и в нашем случае не удается сформулировать корректную количественную модель процессов из-за недостатка необходимых термодинамических параметров системы. Качественно, однако, модель объясняет основные черты механизма распада, включая те особенности кинетики, которые нельзя назвать тривиальными.

КИНЕТИКА ОБРАТНОЙ РЕАКЦИИ $FeS + Fe_{1-x_1}S \rightarrow Fe_{1-x_2}S$

Кинетика реакции, обратной реакции распада, несравненно более быстрая. Получить количественные оценки скорости "реакции гомогенизации" удастся лишь при переходе исходной двухфазной ассоциации в близкое изотермическое сечение. В этом случае приходится использовать упрощенную схему эксперимента, отказавшись от получения фрагментов дифрактограмм, и измерять лишь интенсивность в максимуме рефлекса троилита (рис. 40, b). Приведенные дифрактограммы образца в начальном и конечном состояниях характеризуют два изотермических сечения фазовой диаграммы: при 111,6 и 124,5 °C. По существу, мы здесь имеем дело с реакцией $Fe_{0,952}S + FeS \rightarrow Fe_{0,962}S$. Количество фазы постоянного состава (FeS) легко оценить в экспрессном эксперименте, что и диктует выбор такой его схемы. Для описания кинетики этой реакции можно было бы ввести уже привычную функцию

$$\alpha = \frac{S_{Tr}(\tau) - S_{Tr}(\infty)}{S_{Tr}(0) - S_{Tr}(\infty)}$$

В приведенном примере (см. рис. 40, a) за время изменения температуры от $T_1 = 111,6$ °C до температуры, при которой изучается кинетика реакции ($T_2 = 124,5$ °C), относительное количество фаз не успевает измениться; очевидно, что сохраняется и состав исходных фаз. Характер кинетической кривой, отражающей "растворение" троилита, совершенно подобен характеру кривых (см. рис. 35, a), описывающих экспоненциальный распад сульфида железа со структурой PoI в области I двухфазного поля фазовой диаграммы.

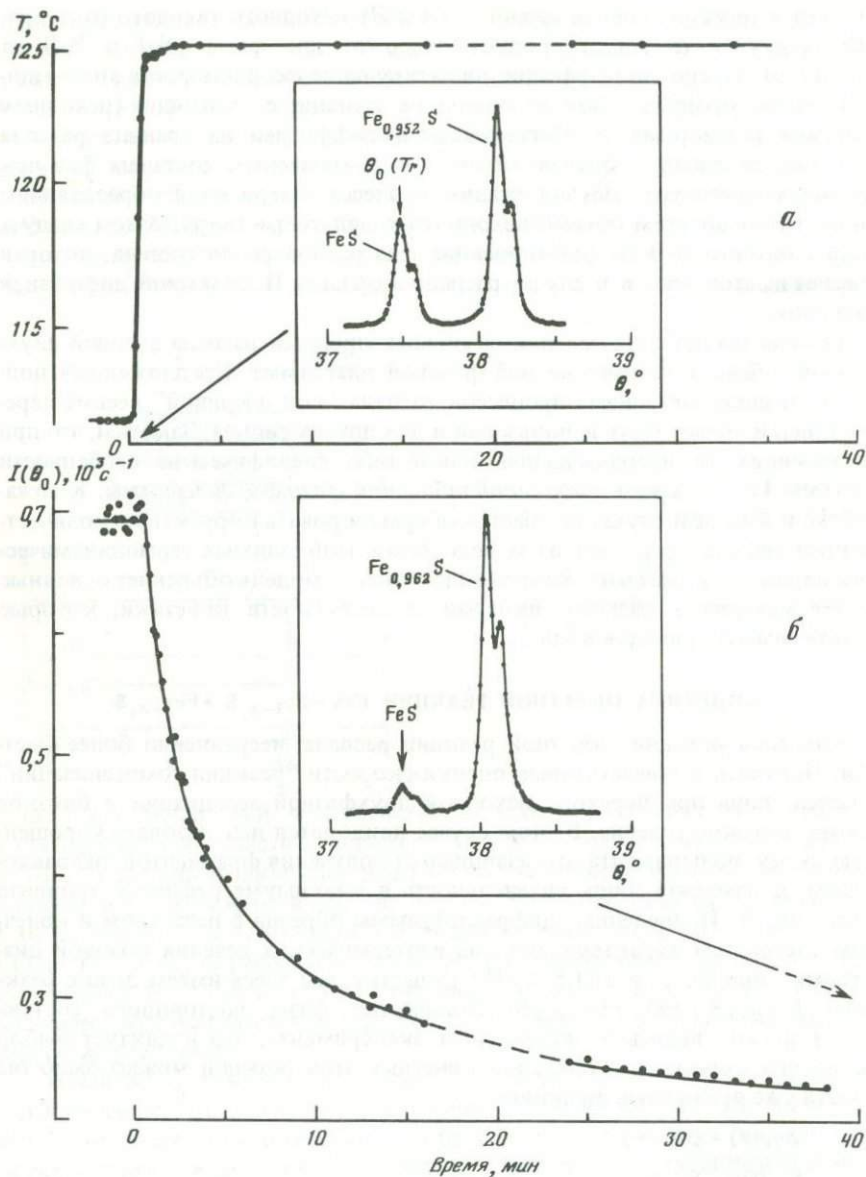


Рис. 40. Кинетика "реакции гомогенизации" при изменении температуры от 111,6 (исходная ассоциация) до 124,5 °С

а — изменение температуры во время эксперимента; б — изменение амплитуды рефлекса троилита со временем

Однако в случае обсуждаемой обратной реакции ее скорость определяется в первую очередь не температурой, при которой идет процесс, а разницей в температурах изотермических сечений, "между которыми" она протекает. Очевидно, что скорость реакции в этом случае определяется "степенью недосыщения" пирротина в исходной ассоциации, состав которой становится неравновесным при T_2 .

Попытки определить параметры кинетики "реакции гомогенизации" при той же температуре ($T_2 = 124,5^\circ\text{C}$) для случая, когда исходной была ассоциация $\text{FeS} + \text{Fe}_{0,946}\text{S}$ (равновесная ассоциация при $T_1 = 101,5^\circ\text{C}$) оказались бесполезными — реакция шла значительно быстрее и завершилась наполовину еще раньше ($\tau_{0,5} < 1$ мин), чем на образце устанавливалась нужная температура ($T_2 = 124,5^\circ\text{C}$).

Эти результаты ценны тем, что из них прямо следует вывод о малом размере областей фаз в двухфазных ассоциациях, использовавшихся в эксперименте в качестве исходных, и о доминирующем влиянии на параметры кинетики термодинамического стимула реакции, которым в данном случае является градиент химического потенциала в области контакта взаимодействующих фаз, имеющих различный состав.

Глава 5

АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОПРЯЖЕННЫЕ С НИМИ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПИРРОТИНАХ

При изучении пирротинов часто трудно разделить аномалии физических свойств, присущие индивидуальной пирротиновой фазе, и те, которые обусловлены химическими превращениями в исходном образце, взятом для эксперимента. В пирротиновой части фазовой диаграммы системы Fe—S есть две фазы, способные сохраняться неизменными в достаточно широком диапазоне температур. Это троилит FeS и моноклинный пирротин Fe_7S_8 . Что касается "промежуточного гексагонального пирротина", то для него равновесные структурные разновидности твердо установленными считать нельзя — сведения о различных сверхструктурных модификациях, наблюдавшихся в разных частях области существования этого твердого раствора, довольно противоречивы. Некоторые из этих сверхструктур относят к равновесным при комнатной температуре, для некоторых указываются температурные и концентрационные пределы устойчивого существования.

Первая группа аномалий физических свойств относится к переохлажденным метастабильным твердым растворам Fe_{1-x}S и наблюдается в поле двухфазной области равновесной фазовой диаграммы, примыкающей к троилиту (см. рис. 3). Ясно, что все аномалии внутри этой области должны быть отнесены к метастабильным фазам, и при их изучении необходимо считаться с возможностью проявления химических реакций. Есть вторая область на фазовой диаграмме, где обнаружено аномально

поведение магнитных свойств пирротинов (λ — особенность на кривых намагниченности), причем аномалия наблюдается как будто в области существования химически гомогенного гексагонального пирротина.

Аномалии физических свойств пирротинов, наблюдаемые в этих двух областях равновесной фазовой диаграммы, имеют совершенно разную природу. Несмотря на большое число работ, еще недавно связь между аномалиями физических свойств и структурными превращениями в пирротинах не была установлена однозначно. Сейчас становятся понятными причины основных принципиальных противоречий в интерпретации физических аномалий в пирротинах. В первую очередь это различие в самом смысле получаемых экспериментальных результатов, вызванное тем, что в экспериментах, проведенных авторами по разным схемам, различна роль химических твердофазовых превращений, "наложенных" на изучавшиеся чисто структурные перестройки. Природа структурного превращения, обнаруженного в первой из упоминавшихся областей на фазовой диаграмме — вблизи FeS, прояснилась, например, лишь после изучения кинетики твердофазового химического распада под α -кривой (см. гл. 4).

При интерпретации аномалий в пирротинах с составами в области $0,03 < x < 0,08$ можно использовать надежные данные работ [36, 136], где две метастабильные структурные разновидности и переход между ними изучались методом рентгеновской дифрактометрии непосредственно при температурах превращения. Сопутствующий химический процесс распада был детально изучен авторами в предшествовавших экспериментах (см. гл. 4), и особенности кинетики распада были учтены и осознанно использованы при постановке экспериментов, в которых изучалось превращение одной метастабильной структуры в другую.

Что касается аномалий магнитных свойств в диапазонах составов $0 \leq x \leq 0,03$ и $0,09 < x < 0,11$, то их однозначная интерпретация пока не найдена. В этих двух областях, кроме, пожалуй, принципиальной неопределенности, связанной с возможностью невыявленных химических превращений, приходится считаться и с возможностью возникновения структурно-гетерогенных состояний кристалла.

Таким образом, в большинстве работ, где изучались физические аномалии в пирротинах, оставался открытым очень важный вопрос: в каких случаях мы имеем дело с химически и структурно-гомогенным состоянием кристалла, а в каких кристалл становится химически или (и) структурно гетерогенным. При изложении конкретных экспериментальных данных мы будем уделять этому вопросу особое внимание.

АНОМАЛИИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И БЕЗДИФФУЗИОННОЕ СТРУКТУРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ $PoI \rightleftharpoons PoII$ В ПИРРОТИНАХ ($0,03 < x < 0,07$)

В главе 1 было показано, что метастабильная фазовая диаграмма (см. рис. 11) разбивает $T-x$ плоскость на две области, где относительно устойчивы две различные структурные модификации твердого раствора моносульфида $Fe_{1-x}S$. Переход одной структуры в другую в поле двухфазной области равновесной фазовой диаграммы изучался методами рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии в работах

[36, 136], причем исследования велись параллельно на одних и тех же образцах.

В этих работах две структурные модификации именуется как PoI и $PoII$, чем подчеркивается, что авторы оставляют без внимания тонкие особенности структуры этих пирротинов, отмечая лишь главное их различие — разную зависимость параметра C от состава и отличающиеся магнитными свойствами. Эти две структурные разновидности являются полиморфными модификациями гексагонального твердого раствора $Fe_{1-x}S$. Реализуются они в двухфазной области равновесной фазовой диаграммы и могут метастабильно (относительно распада на две фазы) существовать ограниченное время. Наблюдать полиморфное превращение $PoI \rightleftharpoons PoII$ удобно лишь в том случае, когда химический распад твердого раствора идет достаточно медленно и не слишком усложняет наблюдаемую картину. Это условие выполняется в достаточно широком интервале температур, и для твердого раствора $Fe_{1-x}S$ с $0,025 \lesssim x \lesssim 0,07$ можно определить координаты кривой $T_m(x)$, разделяющей области относительной устойчивости высокотемпературной ($PoII$) и низкотемпературной (PoI) структурных модификаций.

Мы уже называли два признака, которые позволяют уверенно различать эти две структуры. Первый из них — величина параметра C элементарной ячейки. При переходе $PoII \rightarrow PoI$ наблюдается скачок параметра C , причем величина этого параметра возрастает тем сильнее, чем ниже концентрация вакансий (меньше индекс x) в твердом растворе. Интервалы значений параметра C для этих полиморфных модификаций не перекрываются, поэтому уже величина этого параметра позволяет безошибочно различать эти структурные разновидности.

Вторым признаком, позволяющим легко различать фазы PoI и $PoII$, является различная магнитная структура, что ясно видно из результатов мёссбауэровских (см. гл. 3) и нейтронографических исследований.

С обратимым переходом между двумя полиморфными модификациями связана первая аномалия физических свойств пирротинов, которой посвящено очень много работ.

Аномалии магнитной восприимчивости пирротинов в диапазоне составов $0,02 < x < 0,08$

Магнитная восприимчивость монокристаллов метастабильных пирротинов в температурном интервале 80–600 К была измерена для всего диапазона составов от $x \approx 0$ до $x = 0,1$ в работе [89]. В некоторых других работах параллельно с магнитными измерениями на тех же образцах определялась и электропроводность [68, 115], которая также имеет характерные аномалии. Зависимость температуры некоторых магнитных и электрических аномалий от состава пирротина оказалась сходной, что привело некоторых авторов [95, 115] к заключению о том, что ответственным за аномалии является одно и то же превращение во всем этом концентрационном интервале. Рассмотрим прежде всего те магнитные аномалии, которые определено сопряжены со структурным превращением $PoII \rightleftharpoons PoI$. Природа этого перехода установлена на примере превращения в $Fe_{0,934}S$, рассмотренном в гл. 3.

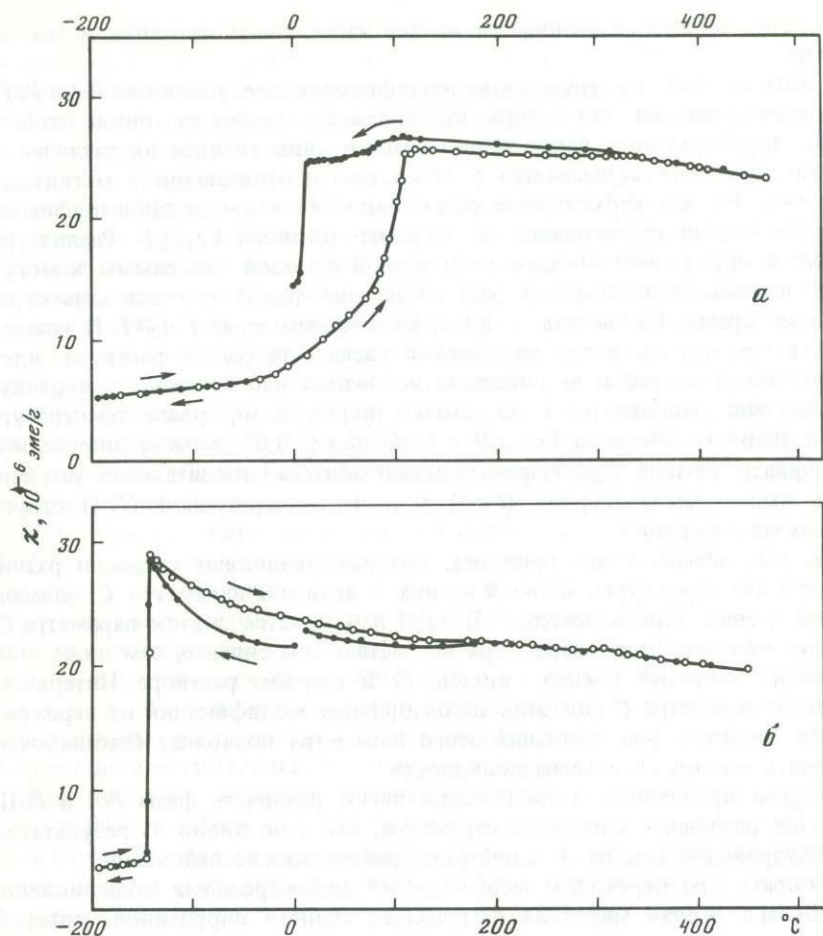


Рис. 41. Магнитная восприимчивость вдоль оси c для монокристаллов $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ (а) и $\text{Fe}_{0.925}\text{S}$ (б), по [89]. Стрелки – циклы нагрева и охлаждения

Терромагнитные кривые (для магнитной восприимчивости χ_c), полученные для нескольких монокристаллов пирротинов [89], приведены на рис. 41. Магнитное превращение, сопровождаемое большим скачком магнитной восприимчивости вдоль оси c , идет как будто бы с гистерезисом по температуре, который, например, при составе с $x \approx 0,03$ достигает 40°C . Наличие гистерезиса обычно относят к существованию "перегретых" и "переохлажденных" состояний в области перехода. Магнитная восприимчивость в базисной плоскости также терпит в области перехода скачок, но величина его в несколько раз меньше. Эти данные были получены на монокристаллах, где скорость химических процессов (ожидаемый процесс – распад на две фазы, см. гл. 4) может оказаться значительно более низкой, чем в порошках. Тем не менее нельзя быть уверенным в том, что исходные гомогенные монокристаллы (если таковыми были

исходные образцы) сохранялись в процессе получения термомагнитных кривых пирротинов.

Поэтому очень трудно сказать, в какой мере гистерезис на термомагнитных кривых характеризует "инерционность" магнитного фазового превращения ("кинетический гистерезис") или связан с гетерогенностью образца, а в какой степени магнитная аномалия и измеряемый в эксперименте гистерезис определяются последствиями химической реакции. В литературе отсутствуют данные о скорости химического распада в монокристаллах пирротинов. Известно только, что и в хорошо отожженных монокристаллах иногда (например, в $\text{Fe}_{0,96}\text{S}$ [95]) процесс распада регистрируется на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА). Очевидно, что кривые в циклах охлаждения и нагрева не совпадают в первую очередь в тех случаях (см. рис. 41, а), когда "наложенная" на фазовый переход реакция распада достаточно интенсивно идет во время измерений.

Исчезновение гистерезиса на термомагнитных кривых для составов с $x \geq 0,05$ может иметь простое объяснение — при измерениях пирротины этих составов действительно сохраняются как гомогенная фаза в результате термического торможения твердофазной диффузии и зародышеобразования. При температурах выше 70–80 °С, где химические процессы в пирротинах могли бы идти с заметной скоростью, либо пирротины этих составов оказываются в однофазной области фазовой диаграммы и распад им не грозит, либо степень пересыщения мала и поэтому скорость распада очень низка (см. гл. 4).

В различных работах термомагнитные кривые (рис. 41, 42) для пирротинов одинакового или близкого состава часто существенно различаются. Дело не только в том, что их состав, видимо, не всегда соответствует приводимому авторами — аномалия на кривой магнитной восприимчивости для пирротинов "одинакового" состава часто наблюдается при различных температурах. Встречаются более существенные разногласия, затрудняющие однозначную интерпретацию механизма превращения. Например, в работе [95] для $\text{Fe}_{0,93}\text{S}$ наблюдается (см. рис. 42, в) гистерезис ($\sim 8^\circ$), в то время как переход в $\text{Fe}_{0,925}\text{S}$ ($\text{FeS}_{1,08}$, см. рис. 41, б), по данным [89], идет без гистерезиса. Приведем еще один пример. В другой работе японских авторов [92] для $\text{Fe}_{0,96}\text{S}$ ($\text{FeS}_{1,04}$) получена аномалия при температуре, определенно более высокой (примерно на 20 °С), чем для этого же состава в работе [89]. Причем можно полагать, что монокристалл был приготовлен одним и тем же исследователем (Т. Хихара), так как в работе [92] ему вынесена благодарность за изготовление монокристаллов, а в работе [89] он — единственный автор. Видимо, придавать большое значение точному составу исследованных образцов не следует.

Для $\text{Fe}_{0,96}\text{S}$ в работе [95] приведены термомагнитные кривые (см. рис. 42, б), на которых отчетливо проявляется "кинетический" характер гистерезиса. В зависимости от скорости охлаждения ширина петли гистерезиса может изменяться в широких пределах ($\sim 20^\circ$ при скорости охлаждения 6 град/ч и $\sim 100^\circ$ — при 60 град/ч). Авторы этой работы отдавали себе отчет в возможности химической реакции распада в образце во время измерений, они даже сообщают о своем наблюдении экзотермического пика на кривых ДТА при нагревании образца. Однако в какой мере

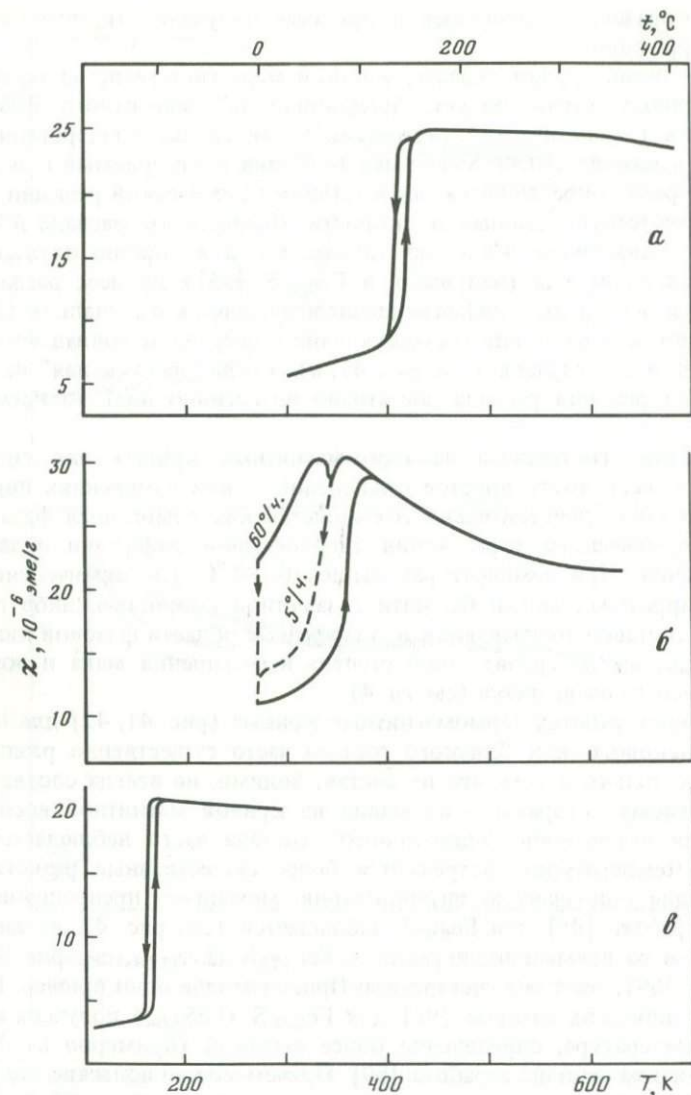


Рис. 42. Магнитная восприимчивость вдоль оси c для монокристаллов $\text{Fe}_{0,998}\text{S}$ (а), $\text{Fe}_{0,96}\text{S}$ (б) и $\text{Fe}_{0,93}\text{S}$ (в), по [95]. Стрелки – циклы нагрева и охлаждения

термомагнитные кривые искажены химической реакцией в кристалле, а в какой отражают реальную кинетику изменения магнитной восприимчивости пирротина исходного состава, установить практически невозможно (в работе это даже не обсуждается). Авторы работы [95] с оправданным недоверием относятся к полученной для $\text{Fe}_{0,96}\text{S}$ "температуре превращения" и не используют эти данные при обсуждении зависимости температуры магнитного превращения от состава. Пунктирную линию на рис. 43 они провели с учетом трех измерений: для монокристаллов $\text{Fe}_{0,996}\text{S}$,

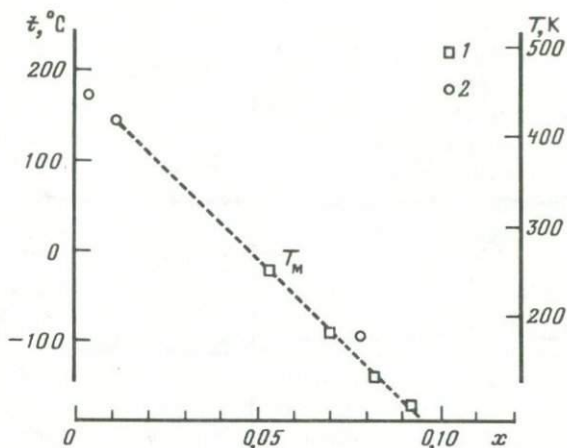


Рис. 43. Концентрационная зависимость температуры магнитного превращения T_M , по данным [51], нейтронографических (1) и термомагнитных (2) исследований [95]

$Fe_{0,988}S$ и $Fe_{0,93}S$ (см. рис. 43, 2), считая, что аномалии магнитной восприимчивости в этих трех образцах связаны с одним и тем же превращением. Для промежуточных составов ($0,02 < x < 0,06$) данных о температурах, при которых наблюдается эта аномалия на термомагнитных кривых, в работе [95] получить, видимо, не удалось из-за вуалирующего это магнитное превращение химического распада. Действительно, здесь были бы нужны более экспрессные методы.

Итак, при большом количестве достаточно тщательных измерений магнитной восприимчивости пирротинов из-за неоднозначности трактовки экспериментальных данных физическая природа магнитных аномалий оставалась неясной. Самый принципиальный из невыясненных вопросов, пожалуй, это вопрос о том, одина ли природа обсуждаемой аномалии на кривых магнитной восприимчивости во всем интервале составов от стехиометрического FeS до $Fe_{0,93}S$ или в "околостехиометрических" пирротинах, в непосредственной близости к FeS (при $x \lesssim 0,02$), имеет место совсем другое по своей природе превращение. Данные о магнитной восприимчивости для пирротинов с составом, близким к стехиометрическому троилиту FeS , слишком противоречивы. Наиболее вероятной причиной расхождений и в этой области составов является химическая неустойчивость пирротинов.

Прямые рентгеновские данные о полиморфном переходе $PoII \rightarrow PoI$, проходящем на фоне химической реакции распада

Изучавшееся в [36, 136] полиморфное превращение $PoII \rightarrow PoI$ в интервале составов твердого раствора $Fe_{1-x}S$, отвечающем значениям индекса $x = 0,03-0,07$, является обратимым фазовым переходом первого рода. Рассмотрим фрагменты дифрактограмм, на которых зарегистриро-

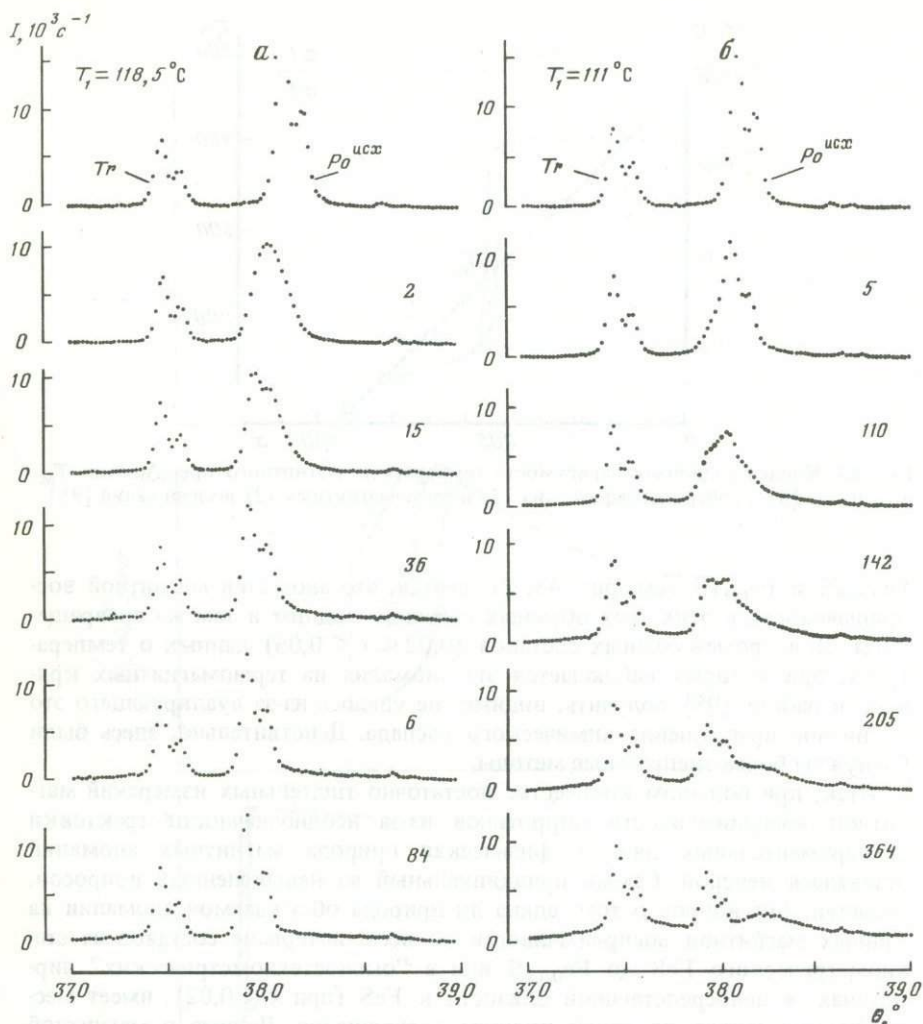


Рис. 44. Структурное превращение $PoII \rightarrow PoI$ в $Fe_{0,956}S$ (а) и $Fe_{0,951}S$ (б) при $26,5^\circ C$. Фрагменты дифрактограмм в области рефлекса 004_{NiAs} , полученные после резкого охлаждения исходных ассоциаций (верхние дифрактограммы) спустя различные интервалы времени (в мин)

вано полиморфное превращение¹ в $Fe_{0,956}S$ и $Fe_{0,951}S$ при $t = 26,5^\circ C$ (рис. 44, а, б). Постепенный характер уменьшения интенсивности рефлекса фазы $PoII$ и роста интенсивности рефлекса образующейся фазы PoI наглядно доказывает, что полиморфное превращение идет не мгновенно, а требует значительного времени. Причем это время тем больше, чем меньше степень переохлаждения высокотемпературной фазы $\Delta T = T_M - T$. При одной и той же температуре $26,5^\circ C$ превращение $Fe_{0,956}S$ в низкотемпера-

¹ Фаза $PoII$, в которой наблюдается полиморфное превращение, сосуществует с троилитом, не участвующим в превращении.

турную модификацию ($PoII$) идет быстрее (~ 1 ч), чем в случае $Fe_{0,95}S$ (около 6 ч). В первом случае (см. рис. 44, а) фазовое превращение прошло относительно быстро и параллельно протекающий химический распад практически не проявился: образующиеся продукты распада почти не обнаруживаются на дифрактограммах. Во втором случае (см. рис. 44, б) превращение $PoII \rightarrow PoI$ идет медленнее и химическая реакция распада успевает частично пройти к моменту завершения полиморфного превращения. На последних дифрактограммах в этом случае отчетливо видны широкие рефлексы двух вновь образовавшихся фаз.

Отметим одну важную общую закономерность. Образующаяся низкотемпературная модификация в обоих случаях характеризуется узким рефлексом, что указывает на строгое сохранение ее гомогенности — полиморфное превращение идет без изменения состава твердого раствора.

Итак, полиморфное превращение в метастабильном твердом растворе $Fe_{1-x}S$ существует в широком диапазоне составов, причем температура превращения зависит от состава. Это превращение удастся прямо наблюдать в рентгеновском эксперименте. Некоторые аномалии магнитных и электрических свойств, наблюдавшихся ранее, определенно связаны с этим фазовым переходом первого рода. Ясно, что такое фазовое превращение, сопряженное с изменением структуры, не может не сказаться на магнитной восприимчивости магнитоанизотропного кристалла. Этот скачок магнитной восприимчивости в пирротинах и был обнаружен в работах [80, 89, 90, 92, 95, 115, 128]. Однако и параллельно протекающая химическая реакция, несомненно, часто отражается на термомагнитных кривых, "искажая" их. Это "искажение" должно наиболее существенно проявляться в температурном диапазоне 60—130 °С. В пирротинах, состав которых приближается к $Fe_{0,95}S$, аномалии магнитной восприимчивости наблюдаются именно в том температурном интервале, где скорость распада часто настолько высока, что становится сравнимой со скоростью изменения температуры при получении термомагнитных кривых. В таких случаях экспериментальные данные уже не могут быть отнесены к фазе, взятой в качестве исходной. Заметим, что скорость реакции распада, видимо, значительно ниже в хорошо отожженных монокристаллах по сравнению со скоростью химических превращений в порошках. Поэтому оценки скорости распада, полученные на порошках, не могут быть прямо использованы при анализе термомагнитных кривых, полученных на монокристаллах. Видимо, именно из-за относительно низкой скорости распада в монокристаллах при измерении их магнитных характеристик в двухфазной области фазовой диаграммы в отдельных случаях [89, 95] были получены вполне корректные данные о границе метастабильной устойчивости фаз PoI и $PoII$, которая сегодня надежно определена прямыми рентгеновскими измерениями при температурах перехода. Граница перехода от одной структуры к другой, отмечаемая отчетливой аномалией на кривых магнитной восприимчивости, совпадает для некоторых составов с полученной другими методами [151, 152].

Для пирротинов с составами, соответствующими интервалу $0,01 \leq x \leq 0,05$, задача определения температуры структурного перехода становится более сложной из-за быстрых химических превращений — переход идет в диапазоне температур 70—140 °С. При этом чем ниже концентрация ва-

кансий в пирротине, тем выше температура перехода и тем более интенсивно идут в нем химические превращения в окрестности перехода. Здесь уже не удается получить даже ограниченных фрагментов дифрактограмм на последовательных стадиях превращений — слишком быстро идут химические превращения, и образец теряет исходный состав. В интервале составов до $x \geq 0,03$ оказывается приемлемой другая схема эксперимента.

Охлаждая пирротин нужного состава и измеряя интенсивность какого-то избранного его рентгеновского рефлекса, можно получить достаточно надежные оценки температуры структурного превращения $PoII \rightarrow PoI$ для составов от $Fe_{0,97}S$ до $Fe_{0,95}S$. Во время такого динамического эксперимента при пересечении линии T_M (см. рис. 30, б) в результате фазового перехода $PoII \rightarrow PoI$ интенсивность рентгеновских рефлексов начинает падать более круто и на кривых интенсивности отчетливо регистрируется излом при температуре перехода. Одновременно на дифрактограмме появляются рефлексы фазы PoI , и по моменту их появления определять температуру T_M часто оказывается более удобно.

Возможна и "симметричная" схема эксперимента — измерение интенсивности рефлексов исходной или появляющейся фазы во время перехода $PoI \rightarrow PoII$ при нагревании.

При определении температуры T_M в таком динамическом эксперименте на порошках химические превращения в пирротинах с $x \leq 0,05$, как правило, сопровождаются бездиффузионным фазовым переходом. Приведем результаты двух экспериментов, в которых определялась температура фазового перехода в $Fe_{0,974}S$ (рис. 45, 46). В этих экспериментах использовано преимущество текстур — интенсивность базисных рефлексов на дифрактограмме таких образцов (текстуры типа OOI) настолько высока, что требуется не более 0,1–0,5 с для достаточно точного ее измерения. Это резко расширяет возможности экспериментов такого рода. Скорость изменения температуры можно выбирать настолько высокой, насколько позволяет инерционность используемой температурной камеры, что, в свою очередь, позволяет резко уменьшить последствия химических превращений. В приведенных примерах скорость охлаждения была равна 4–5 град/мин.

Изменение интенсивности рефлекса исходной фазы $PoII$ ($I(\theta_0)$, см. рис. 45) вызвано уменьшением ее количества, во-первых, в результате распада на две новые фазы (Tr и $PoII'$, см. рис. 45, II) и, во-вторых, превращением (после перехода через T_M) сохраняющейся части исходной фазы в низкотемпературную модификацию PoI . В свою очередь, и фаза PoI также распадается на две фазы, пока при понижении температуры не достигается полного термического торможения катионной диффузии (см. рис. 35, б).

Более отчетливо температура фазового перехода T_M проявляется на кривой интенсивности рефлекса появляющейся фазы PoI (см. рис. 46). Угловое положение рефлекса этой фазы определялось заранее в предварительных экспериментах.

Об изменении фазового состава образца в ходе таких экспериментов можно судить по приведенным фрагментам дифрактограмм, полученным на их заключительных стадиях. Исходной фазы $PoII$ через ~20–30 мин

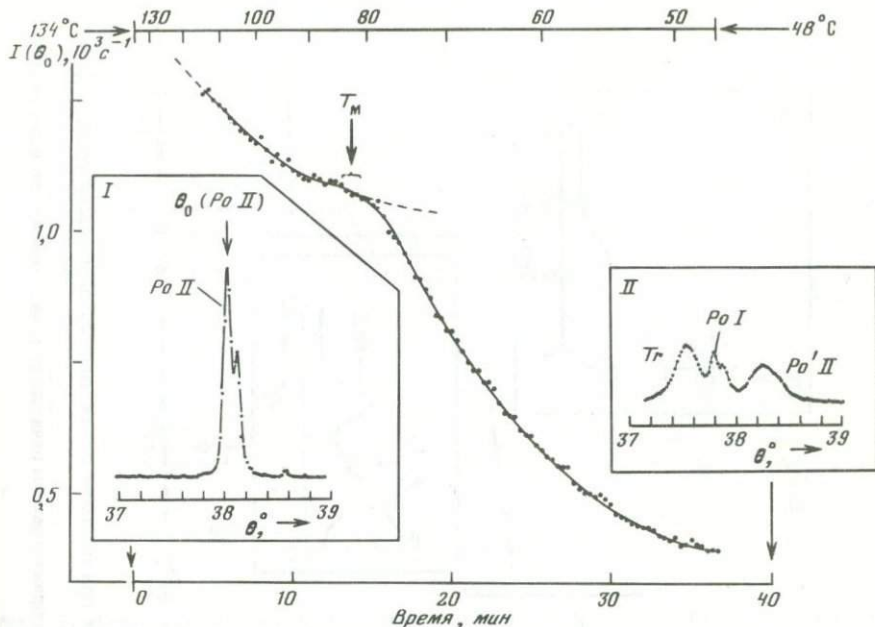


Рис. 45. Изменение интенсивности рефлекса 004_{NiAs} фазы $PoII$ ($Fe_{0,974}S$) при быстром охлаждении от 134 до $48^\circ C$

T_M — температура превращения $PoII \rightarrow PoI$; I — дифрактограмма образца в начальном, II — в конечном состоянии

практически не остается, да и вновь образовавшейся из нее низкотемпературной фазы PoI в образце остается не более 20%. В основном образец после такого эксперимента состоит из двух новых фаз, являющихся продуктами химического распада. При меньшей концентрации вакансий, чем в $Fe_{0,974}S$, выделить структурное превращение $PoII \rightleftharpoons PoI$ на фоне химической реакции и определить T_M при подобной постановке эксперимента практически невозможно.

Такой способ определения температуры структурного перехода в условиях быстро протекающей химической реакции распада, хотя и не дает высокой точности ($\Delta T_M \approx \pm(3-5)^\circ C$), имеет отчетливое преимущество перед другими (например, по аномалии магнитной восприимчивости). В таком эксперименте возможен контроль за фазовым составом образца на любой стадии измерений. В нем определяется именно температура превращения одной метастабильной структуры в другую (в приведенном примере $PoII \rightarrow PoI$). Эти эксперименты позволили достаточно точно оценивать составы как исходной ($PoII$), так и конечной фазы (PoI). Оказалось, что они одинаковы. Таким образом, структурное превращение не сопровождается изменением состава.

Обратимый характер этого фазового перехода в пирротине с составом $Fe_{0,974}S$ доказывается экспериментом, в котором наблюдалось превращение из низкотемпературной модификации PoI в высокотемпературную $PoII$. Исходная фаза PoI ($t = 0$) была получена закалкой из однофазной

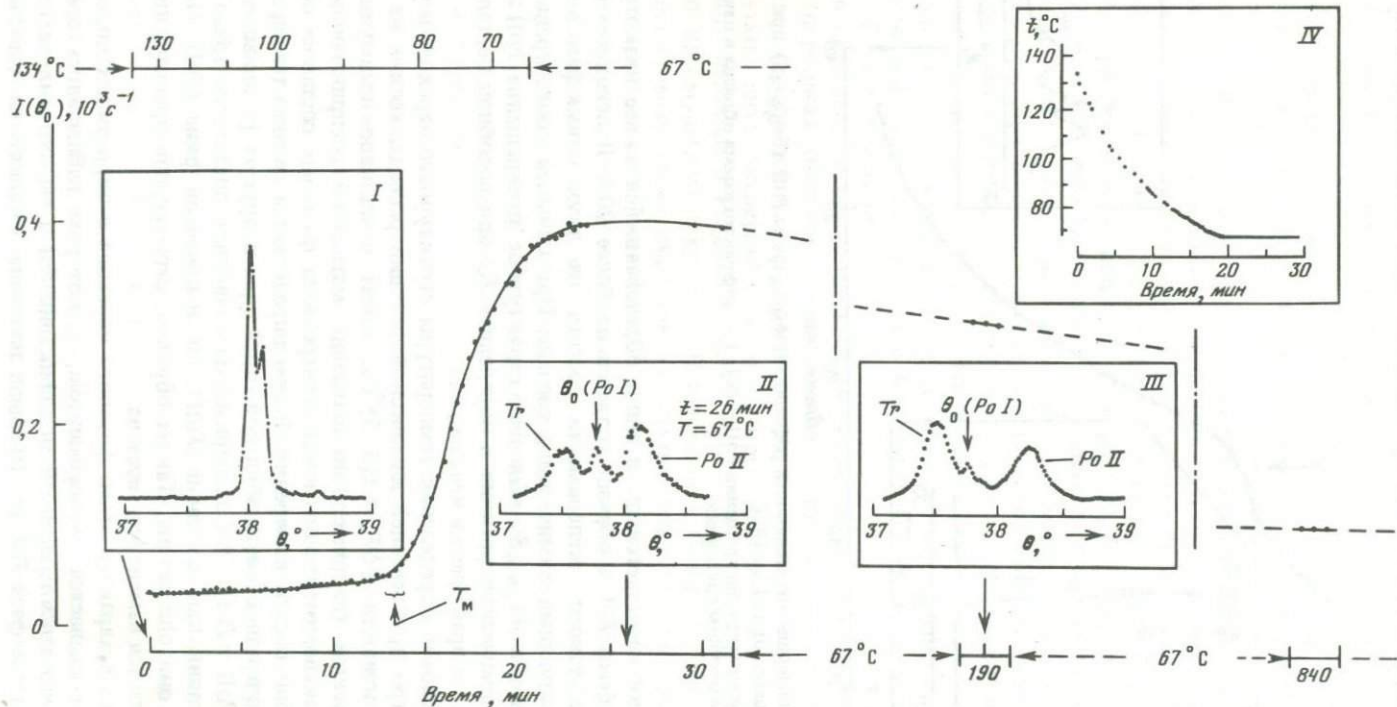


Рис. 46. Изменение интенсивности рефлекса 004_{NiAs} фазы PoI, появляющейся при быстром охлаждении из однофазной области фазы PoII ($Fe_{0,974}S$) от 134 до 67 °C

T_M — температура превращения $Fe_{0,974}S$ (PoII) → $Fe_{0,974}S$ (PoI); I—III — дифрактограммы начального и двух промежуточных состояний образца; IV — зависимость температуры от времени

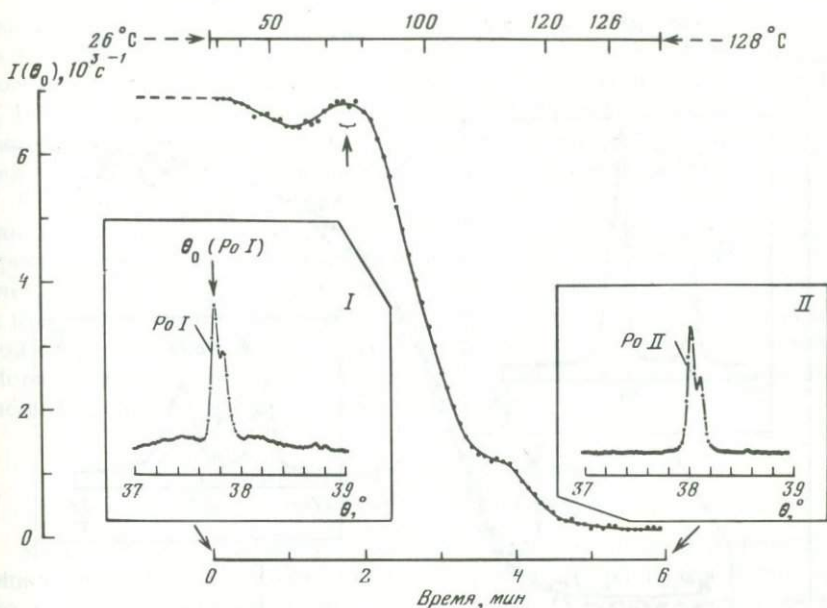


Рис. 47. Изменение интенсивности рефлекса 004_{NiAs} фазы PoI ($\text{Fe}_{0.973}\text{S}$; получен закалкой из однофазной области) при быстром нагревании от 26 до 128 °C

I, II — дифрактограммы образца в исходном и конечном состоянии; T_M — температура превращения показана стрелкой

области (от $t = 145$ °C). Фрагмент дифрактограммы, полученный до начала эксперимента ($t = 0$), приведен на рис. 47, I. Образец нагревался со скоростью около 20 град/мин, и измерялась интенсивность рефлекса 004 исходной фазы PoI ($I(\theta_0)$).

Резкое снижение интенсивности этого рефлекса начинается при $T \approx 83$ °C, которая и соответствует, очевидно, обратному структурному переходу PoI → PoII. Итак, прямой и обратный переходы происходят (с точностью до погрешности метода $\Delta T_M \approx \pm 5$ °C) при одной и той же температуре.

Переход в пирротине другого состава — $\text{Fe}_{0.959}\text{S}$ — был изучен на двухфазном образце (фрагмент дифрактограммы исходного образца ($t = 0$) приведен на рис. 48, а, I). В ходе этого эксперимента измерялись поочередно интенсивности рефлекса появляющегося пирротина (PoI; см. рис. 48, а) в низкотемпературной структурной модификации (результат превращения PoII → PoI) и рефлекса троилита (см. рис. 48, б), количество которого быстро возрастало в результате распада исходного пирротина. Очевидно, что появление и резкое возрастание количества низкотемпературной модификации PoI наблюдается при $t \approx 25$ мин, когда температура на образце достигает ~ 55 °C, т.е. в момент, когда увеличение количества троилита в результате химической реакции распада практически завершено. Таким образом, возрастание интенсивности рефлекса фазы PoI связано именно со структурным переходом оставшейся к этому моменту исходной фазы $\text{Fe}_{0.959}\text{S}$ (PoII → PoI) и температура превращения для этого состава $T_M = 57 \pm 5$ °C.

Попытки зарегистрировать температуру перехода PoII \rightleftharpoons PoI для пирро-

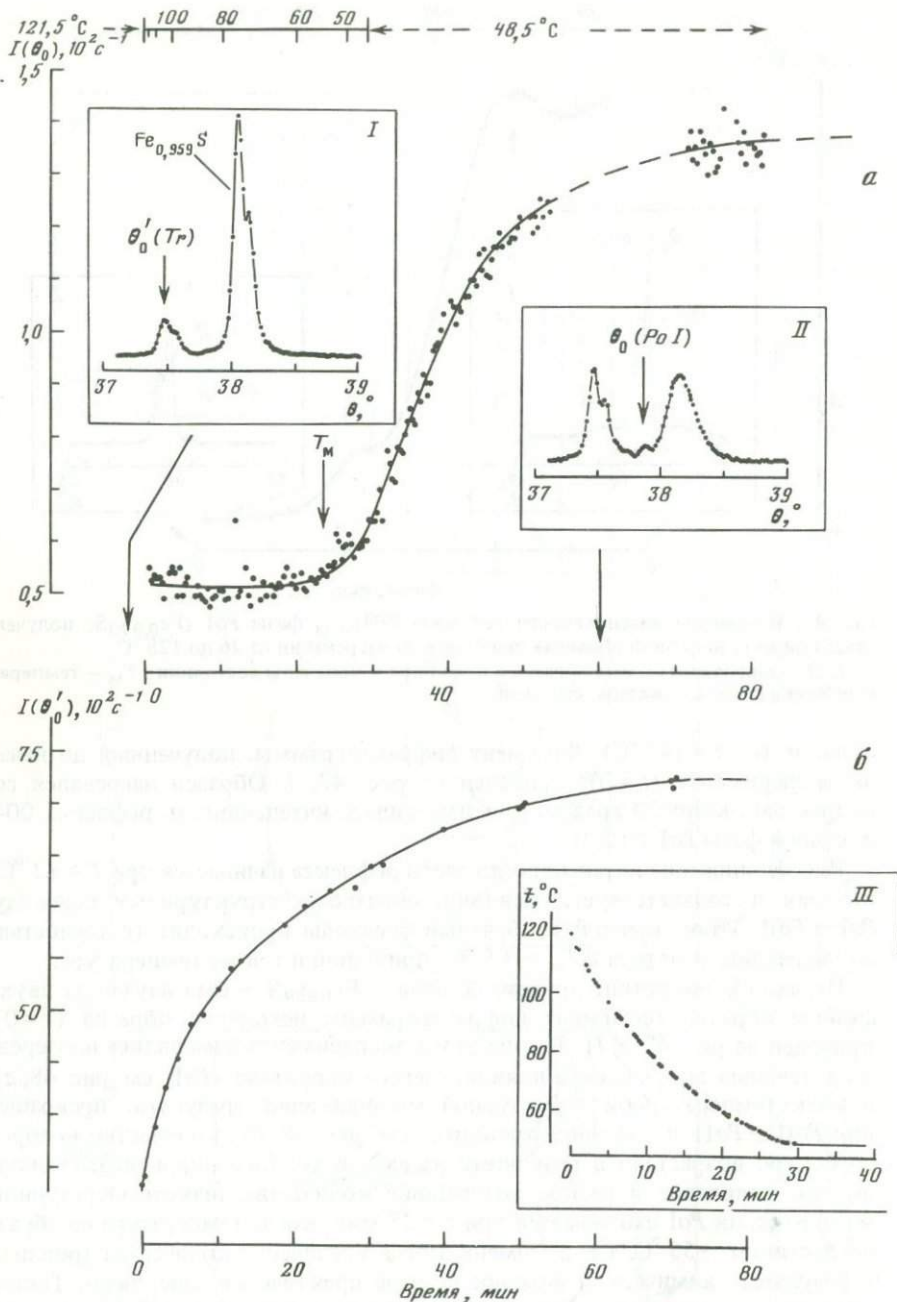


Рис. 48. Изменение интенсивности в области ожидаемого рефлекса 004_{NiAs} фазы PoI при быстром охлаждении $\text{Fe}_{0.959}\text{S}$ (PoII) от $121,5$ до $48,5^\circ\text{C}$ (а); T_M — температура превращения $\text{PoII} \rightarrow \text{PoI}$; I, II — дифрактограммы образца в исходном и промежуточном состоянии; изменение интенсивности в области рефлекса 004_{NiAs} троилита ($\theta = \theta_0'$), количество которого отражает скорость распада фазы $\text{Fe}_{0.959}\text{S}$ (б); III — изменение температуры со временем

тинов с $0,01 \leq x \leq 0,02$ на порошковых образцах в подобных динамических экспериментах не дают удовлетворительных результатов: структурное превращение, проходящее для этих составов в диапазоне $100 \leq T \leq 140$ °С, сопровождается настолько быстрыми химическими превращениями, что определение температуры собственно структурного превращения при такой постановке эксперимента становится невозможным.

Что касается превращения в относительно более устойчивых пирротинах с составом от $Fe_{0,96}S$ до $Fe_{0,91}S$, то связь между структурным превращением $PoI \rightleftharpoons PoII$ и сменой магнитной структуры отчетливо прослеживается еще одним методом, одновременно чувствительным как к кристаллической, так и к магнитной структуре. Данные метода нейтронной дифракции полностью подтверждают выводы о природе "перехода Морина" в пирротинах этих составов, сделанные нами выше на основании мёссбауэровских и рентгеновских результатов.

Нейтроннографические исследования магнитного превращения

Метод нейтроннографии уступает методу рентгеновской дифрактометрии в точности определения межплоскостных расстояний в кристалле, однако у него есть важное преимущество: одновременно с кристаллической он позволяет изучать магнитную структуру кристалла. Интенсивность некоторых рефлексов на нейтронограммах сильно зависит от величины и ориентации магнитных моментов, локализованных на узлах кристаллической решетки. Это позволяет определить период магнитной структуры, образуемой спинами ионов железа. Кроме того, нейтронограммы, получаемые на порошковых образцах, дают возможность судить об ориентации спинов относительно кристаллографических осей кристалла. В этом заключается определенное преимущество нейтроннографии по сравнению с мёссбауэровской спектроскопией при исследовании магнитной структуры: из мёссбауэровского спектра аналогичная информация (по относительным интенсивностям компонент СТС) может быть извлечена только в случае монокристалла или при специальных исследованиях с привлечением независимых методов и довольно сложных теоретических расчетов.

В работах [50, 51, 151, 152] приведены данные об изменении магнитной структуры пирротинных различных составов в диапазоне температур 80–500 К. К сожалению, большинство измерений нейтронограмм относится к диапазону составов и температур, где во время длительного эксперимента исходные пирротины определенно распались, и полученные нейтронограммы в значительной мере должны быть отнесены к продуктам распада, а не к конкретному, взятому для эксперимента составу. Для пирротинных с составом $x \geq 0,06$ полученные данные содержат ценную информацию, в целом подтверждающую все сделанные нами выводы.

Структурное превращение $PoI \rightleftharpoons PoII$ и термодинамическая модель системы Fe—S

Термодинамическая схема, иллюстрирующая взаимоотношения между метастабильными структурными модификациями (PoI и $PoII$) в двухфазной области равновесной фазовой диаграммы, примыкающей к FeS, была сформулирована [136] в соответствии с экспериментальными данными, полученными для суммарного состава в системе в диапазоне $0,02 \leq x \leq 0,10$. Главное предположение, лежащее в ее основе, состоит в признании существования двух различных метастабильных структурных модификаций в этом диапазоне концентраций твердого раствора $Fe_{1-x}S$. Рентгеновские эксперименты *in situ* доказали, что переохлажденные состояния высокотемпературной модификации действительно реализуются при фазовом переходе $PoII \rightarrow PoI$.

Сопоставление данных о концентрационной зависимости температуры этого структурного превращения, полученных прямыми рентгеновскими измерениями [36], с результатами изучения аномалии магнитной восприимчивости [89, 95, 115] и данными, полученными методом нейтронографии [50, 51], удовлетворительно согласуются между собой (рис. 49). Это убеждает в справедливости предлагаемой термодинамической схемы. Если учесть, что при определении состава образцов в упоминавшихся работах были возможны некоторые систематические отклонения, следует признать, что совпадение границ этого фазового превращения на $T-x$ плоскости во всех этих работах достаточно хорошее; очевидно, во всяком случае, что в интервале составов $0,03 < x < 0,07$ результаты характеризуют одно и то же превращение.

Таким образом, аномалия на кривых магнитной восприимчивости *сопровождает* структурное превращение $PoI \rightarrow PoII$ (T_M на рис. 30), вызывающее переориентацию магнитных моментов ионов железа (см. рис. 28). Надо сказать, что это важное и ответственное заключение. Здесь мы встанем на позицию авторов работ [36, 136] и возражаем авторам работы [95], которые относили магнитные аномалии в пирротинах *во всем* диапазоне составов $0 \leq x \leq 0,1$ к *одному и тому же* магнитному превращению и считали, что это превращение *вызвано* изменением электронной конфигурации ионов железа. Напомним, что основным аргументом против такого варианта интерпретации этого фазового превращения являются результаты экспериментов, проведенных методом рентгеновской дифрактометрии [36], которые позволили на фоне химического распада прямо наблюдать изменение структуры при пересечении границы $T_M(x)$.

Приведенный выше подробный анализ результатов показывает, что магнитное превращение в пирротинах, состав которых не слишком близок к стехиометрическому FeS ($x \geq 0,025$), является структурным превращением, сопровождаемым изменением ориентации магнитного момента ионов железа. Если рассматривать термодинамическую модель двухфазной ассоциации [36, 136] как простейшую абстракцию, передающую основные свойства (или одно главное свойство) реального объекта, то эта модель выполнила свою роль. Она объясняет, а точнее, отражает *основные свойства* двух метастабильных фаз PoI и $PoII$, обнаруженные экспериментально: каждая из этих двух фаз должна *распадаться* на *две фазы* определен-

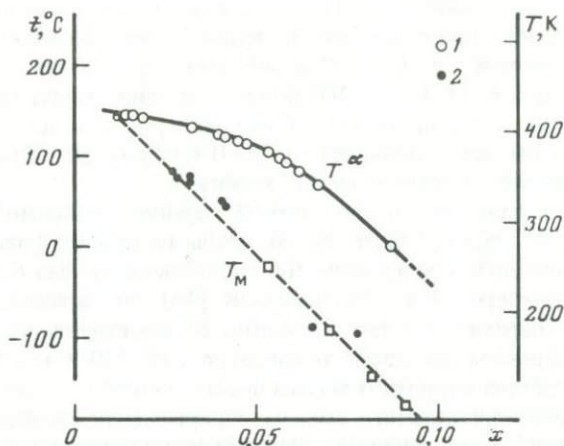


Рис. 49. Уточненная в [36] граница T^α двухфазной области $Tr + Po$ (1) и линия T_M раздела полей метастабильной устойчивости структур $Po1$ и $PoII$; температура структурного превращения (2) – по данным [36, 51, 95]; см. также рис. 43

ного состава, если нет кинетических препятствий, или, если катионная диффузия кинетически заторможена, в двухфазной области фазовой диаграммы могут сосуществовать две метастабильные фазы, имеющие одинаковый состав, однако каждому составу при данной температуре соответствует своя, более устойчивая структурная модификация, в которую другая (менее устойчивая) стремится перейти в результате бездиффузионного структурного перехода. Основное положение, заложенное в эту модель, – две независимые кривые свободной энергии, соответствующие двум различным структурам твердого раствора (действительно существенная часть свойств изучаемой системы), было подтверждено в специальных экспериментах [36].

Пожалуй, стоит уточнить границы применимости этой простейшей термодинамической схемы и сделать некоторые уточняющие замечания. В работах [36, 136] модель привлекалась для объяснения экспериментов, в которых "фигуративная точка" системы, т.е. ее суммарный состав, соответствовала диапазону $0,026 \leq x \leq 0,07$. Перед моделью не ставилось цели отразить равновесные и метастабильные фазовые отношения в той части фазовой диаграммы, которая примыкает непосредственно к FeS ($x < 0,02$). Соответствующих экспериментальных данных в этой области фазовой диаграммы в этих работах получено не было. Это обстоятельство определяет границы применимости модели. Тем не менее не мешает исправить некоторую небрежность ее авторов, которые не учли одного существенного требования к модели. При $x < 0$ отношение Fe/S становится больше единицы. Реализовать такой состав можно, лишь разместив некоторое количество ионов железа в интерстициях, так как число октаэдрических позиций для ионов железа и серы в обеих структурах одно и то же (анионные октаэдры считаются полностью заполненными ионами серы). Если считать, как это принято, x равным количеству еще не занятых катионных октаэдров, мы вообще строго ограничены неравенством $x \geq 0$. Можно несколько расши-

речь о определении понятия "концентрация вакансий x " в область отрицательных значений, принимая концентрацию (избыточных) катионов в интерстициях равной $-x$. Тогда "физический" предел $x = 0$ для данных структурных типов (PoI и $PoII$) должен, по-видимому, быть границей, при преодолении которой свободная энергия кристалла должна возрасти значительно круче, чем в области при $x > 0$ (см. рис. 30). Правда, это замечание носит скорее "косметический" характер.

Более существенно то, что при $x \rightarrow +0$ характер зависимости свободной энергии фазы PoI должен быть таким, чтобы на кривой фазы PoI координата общей касательной к кривым свободной энергии фаз PoI и $PoII$ слабо изменялась с температурой — эксперимент [24] дает практически постоянную величину параметра c для троилита, сосуществующего с фазой $PoII$ в довольно широком диапазоне температур (20–150 °C), а этот параметр к изменению состава пирротина весьма чувствителен².

С точки зрения физического смысла, содержащегося в обсуждаемой термодинамической схеме, важно доказанное экспериментально существование переохлажденных состояний высокотемпературной фазы ($PoII$) одновременно с низкотемпературной. Так что вертикальная стрелка на термодинамической схеме от одной кривой свободной энергии к другой (см. рис. 30, б) обозначает реальный физический процесс — переход кристалла из одного структурного состояния в другое без изменения состава.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ВБЛИЗИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО FeS

Отдельно стоит рассмотреть аномалии физических свойств в пирротинах, состав которых близок к стехиометрическому FeS. Если исключить работы, в которых, очевидно, был ошибочно определен состав некоторых образцов, термомангнитные исследования дают в целом согласующиеся данные. Результаты изучения превращений в этой области некоторое время носили запутанный характер из-за сложности синтеза образцов и неточного определения их состава. Видимо, поэтому в обзорных статьях эта интереснейшая область на фазовой диаграмме до сих пор просто не обсуждается. Любая работа с пирротинами, состав которых очень близок к стехиометрическому FeS (или просто с максимально возможным отношением FeS[?]), требует специальных методов синтеза и особенной аккуратности. Необходимо приготовить сульфид с точно рассчитанным составом (иногда с погрешностью в отношении Fe/S не более 0,001–0,002), а затем побеспокоиться о его сохранности до измерений и, что не менее важно, убедиться в том, что он сохраняется во время эксперимента. Последнее условие, пожалуй, наиболее трудно выполнить. В нескольких работах [89, 90, 92, 148] авторы считали, что их образцы были стехиометрическими FeS, однако, по-видимому, лишь в трех случаях [95, 115, 157] авторы действительно подошли к пределу возможного максимального отношения Fe/S.

Равновесный троилит в различных изотермических сечениях фазовой диаграммы может иметь несколько разных состав. В эксперименте сложно

² Конечно, температурная зависимость этого параметра от состава не установлена достаточно точно, чтобы уверенно определить изменения состава, которые можно допустить, не входя в противоречие с экспериментом.

получить разумные оценки этого возможного малого изменения состава равновесного троилита при изменении температуры. По-видимому, даже в самых аккуратных работах неопределенность в индексе x была не менее 0,001–0,003.

Подчеркнем еще одно обстоятельство. Мы интуитивно исходим из строгой геометрической модели структуры троилита FeS, которая состоит из двух встроенных одна в другую подрешеток — анионной и катионной, в которых равное количество узлов, занятых ионами серы и железа. В реальных кристаллах, если не иметь в виду нестехиометрические соединения, количество вакантных позиций в катионных и анионных междоузлиях и тем более атомов в интерстициях обычно очень мало, и поэтому наше доверие к простым геометрическим моделям таких кристаллов имеет реальную почву. Однако вспомним, что количество катионных вакансий в пирротинах $Fe_{1-x}S$ может достигать 12% и более от всех имеющихся в структуре катионных позиций. Это необычная ситуация, необычный объект. При таких больших вариациях в отношении катион/анион, допускаемых структурой пирротина, может быть, не слишком естественным выглядело бы именно строгое постоянство отношения Fe/S в троилите как равновесной фазе, существующей в широком диапазоне температур. Для прямого обнаружения непостоянства отношения Fe/S в равновесном троилите при различных температурах при крайне малом ожидаемом отклонении этой величины от постоянной имеющиеся методы анализа, видимо, недостаточны. Однако и малые отклонения состава троилита от "номинального" (не будем говорить — "от стехиометрического", так как с такой точностью ($\Delta x \approx 0,001$) факт стехиометричности состава троилита и не устанавливался) могут дать в экспериментах отчетливо наблюдаемые эффекты. По-видимому, к составам, которые приводят авторы, стоит относиться "с пониманием". Наше желание знать состав с необходимой в данном случае точностью определенно превышает возможности имеющихся методов.

В работах, где измерялась магнитная восприимчивость троилита с составом, действительно близким к стехиометрическому FeS, были обнаружены две аномалии, относящиеся, несомненно, к двум различным превращениям.

Приготовление монокристаллов стехиометрического FeS обычно включает несколько процедур. Часто предпринимаются специальные меры, чтобы получить образец с максимальным отношением Fe/S. Например, в [95] синтез монокристалла вели в три стадии. Исходный порошок сульфида был получен сухим синтезом из элементов при 800 °C. Затем из этого исходного сульфида, состав которого (по загрузке) должен был строго соответствовать стехиометрическому FeS, по методу Бриджмена был выращен монокристалл, состав которого, судя по межплоскостному расстоянию d_{102} , соответствовал формуле $Fe_{0,996 \pm 0,004}S$. Этим авторы не удовлетворились и часть образца "уравновесили" при 850 °C с порошком железа (2 недели в атмосфере H_2). Полученный сульфид был оценен как $Fe_{0,997}S$, а его термомагнитные кривые не отличались (в пределах ошибки эксперимента) от кривых для монокристалла, не подвергавшегося последней процедуре. И все-таки образец, по-видимому, несколько уступал в отношении Fe/S троилиту, синтезированному в [159], который был охарактеризован

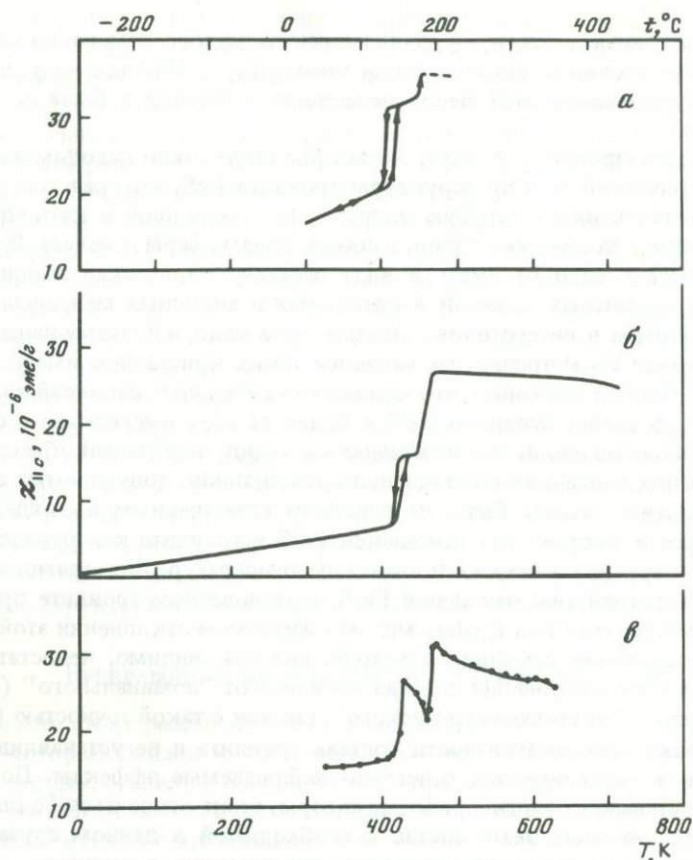


Рис. 50. Магнитная восприимчивость троилита $\chi_{||c}$
 а — $\text{Fe}_{0,9955}\text{S}$ [115]; б — $\text{Fe}_{0,996}\text{S}$ [95]; в — $\text{Fe}_{0,999}\text{S}$ [159]; стрелки — циклы нагрева и охлаждения

авторами как $\text{Fe}_{1,00}\text{S}$ – $\text{Fe}_{0,99}\text{S}$. Для последнего кристалла были получены несколько более высокие температуры переходов (рис. 50, в; 51, в).

Приведем термомагнитные кривые, полученные для монокристаллов троилита, чтобы читатель мог сам оценить, с одной стороны, насколько важную роль играет в этих исследованиях синтез образца точно заданного состава, а с другой — в какой мере повторяют образцы с едва заметным различием в составе основные особенности магнитных аномалий.

На термомагнитных кривых троилита (см. рис. 50, 51) отчетливо видны две аномалии — при 140–155 (T_α) и 170–190 °C (T_β). Как мы убедимся, первой, "низкотемпературной" аномалии (α) соответствует структурное превращение — троилитовая 2С-сверхструктура сменяется структурой без удвоения элементарной ячейки вдоль оси c (1С-структура), отношение c/a изменяется скачком. Этот переход идет с гистерезисом (менее 10 К) и сопровождается эндотермическим пиком (при нагреве) на кривой ДТА (скачок в энтальпии составляет 550 кал/моль [95]). Аномалия на термомагнитных кривых проявляется при любой ориентации магнитного поля

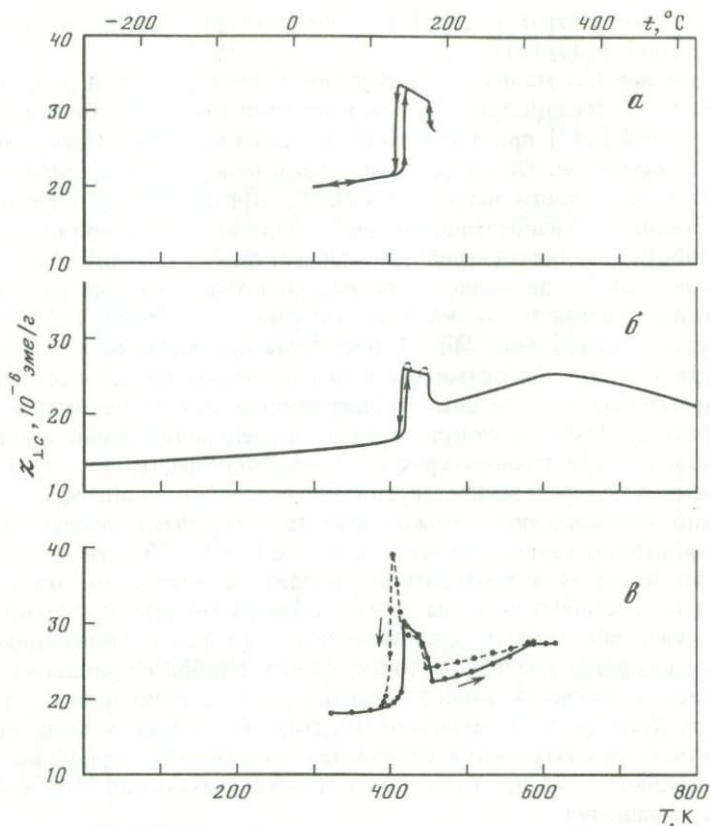


Рис. 51. Магнитная восприимчивость троилита $\chi_{\perp c}$
Условные обозначения те же, что и на рис. 50

относительно кристаллографических осей, однако в зависимости от ориентации выглядит существенно различным образом ($\chi_{\parallel c}$ и $\chi_{\perp c}$ на рис. 50, 51). Интересно отметить такую деталь. На кривых $\chi_{\perp c}$ есть дополнительные, отчетливо выраженные "пики". Их амплитуда и полуширина зависят от скорости охлаждения, времени и температуры выдержки перед началом цикла измерения $\chi_{\perp c}$. Аналогичных особенностей на кривых $\chi_{\parallel c}$ не наблюдается.

Существенно дополняют характеристику α -перехода данные об изменении электропроводности [115] и появлении термо-ЭДС [158]. В работе [115] по результатам измерения электропроводности делается заключение о линейной зависимости температуры α -перехода от состава троилита Fe_{1-x}S в диапазоне $0 < x < 0,03$. Авторы этой работы утверждают также, что гистерезис α -превращения также зависит линейно от состава и изменяется от 0 К для $x = 0$ до 70 К для $x = 0,03$.

До сих пор информация о структуре, образующейся после α -превращения, остается разноречивой, несмотря на то что были предприняты многочисленные попытки ее определения [50, 80, 87, 102, 143, 161], в том числе методами монокристалльной рентгеновской съемки непосредственно при

"высоких" температурах [102]. В том, что эта структура "не закаляется", убедились давно [143, 161].

Очевидно, именно эта фаза с неизвестной ранее структурой (2A, 1C), отличающейся от обычной троилитовой и простой типа NiAs, была получена автором работы [143] при изучении троилита из метеорита Одесса на электронном микроскопе. Она образовывалась в фокусе электронного пучка в результате локального нагрева и исчезала при дефокусировке, превращаясь в обычный "низкотемпературный" троилит. Автор считал фазу 2A, 1C метастабильно существующей при температурах $\sim 150-170^\circ\text{C}$.

В работе [102], где выше α -превращения была найдена аналогичная фаза, авторы пришли к заключению, что при $t \sim 160^\circ\text{C}$ FeS образует стабильную структуру типа MnP. Работа была проведена на четырехкружном дифрактометре. Авторами были использованы все шансы, которые дают современные методы анализа дифракционного эксперимента. К тому же рентгеновские монокристалльные исследования были проведены непосредственно при температурах возникновения фазы, что освобождает эксперимент от неопределенностей, связанных с закалкой образца.

Уверенно установленным можно считать лишь факт потери устойчивости троилитовой сверхструктуры при $t \geq 150^\circ\text{C}$. Какую структуру приобретает выше этой температуры троилит и имеет ли эта новая структура поле стабильности на фазовой диаграмме или это метастабильная фаза, уверенно сказать сегодня нельзя. Авторы упоминавшихся работ придерживаются различных точек зрения. Наиболее принципиальным, на наш взгляд, является вопрос о химической и структурной стабильности этой фазы (или ее метастабильности). В первую очередь необходимо получить доказательства сохранения гомогенного кристалла с составом исходного образца (или доказательства изменения его состава) после α -превращения.

Собственно факт изменения структуры в "стехиометрическом" FeS был давно установлен методом нейтрографии [24, 50, 51, 151, 152]. В работе [151] скачок параметра c (рис. 52, ϵ) был обнаружен при $t \approx 140^\circ\text{C}$, а в [51] — при $t \approx 150^\circ\text{C}$. Сейчас ясно, что именно с этим структурным превращением, разница в температуре которого, очевидно, связана с различием в составе, сопряжена α -аномалия на термомагнитных кривых и кривых электропроводности. Таким образом, в данном случае природа физических аномалий несколько проявляется. Однако вне связи с видом равновесной фазовой диаграммы полной ясности в природе α -превращения не наступит.

Нейтрограммы "стехиометрического" троилита пролили свет и на природу второй аномалии (при T_s) на термомагнитных кривых. Оказалось, что при дальнейшем повышении температуры на нейтрограммах появляется "магнитный" пик (см. рис. 52, a), объясняемый переориентацией спина ионов железа относительно кристаллографических осей. Этот пик появляется при $t \approx 170^\circ\text{C}$. Изменение параметров элементарной ячейки кристаллической структуры при этом (как это наблюдалось при α -переходе) не происходит. Таким образом, этот второй переход связан с изменением магнитной структуры антиферромагнитного кристалла без существенного изменения межатомных расстояний в нем.

Попытаемся сформулировать некоторые выводы из приведенных резуль-

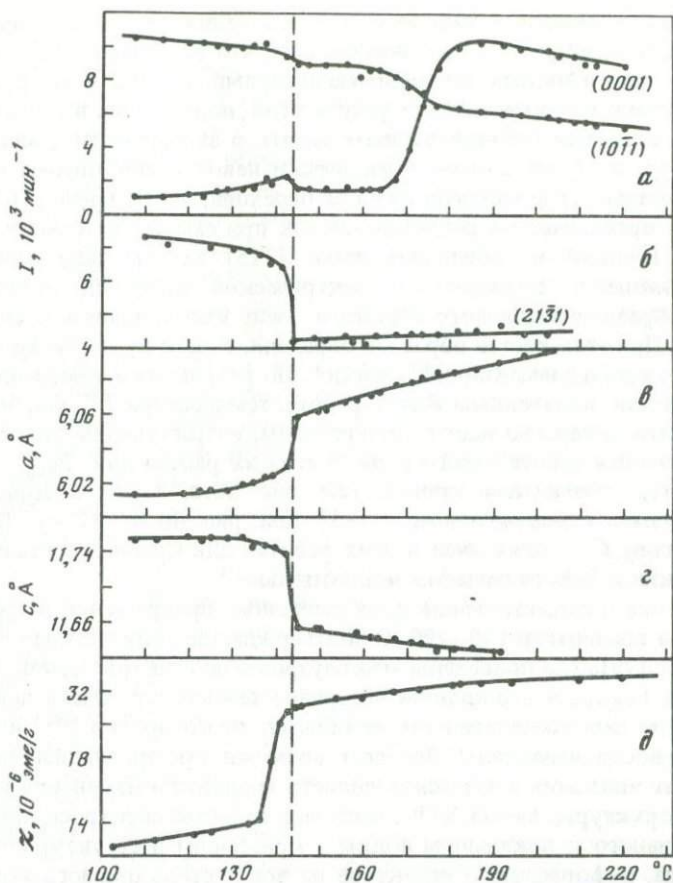


Рис. 52. Два превращения в троилите по результатам измерений нейтронных дифрактограмм и магнитной восприимчивости в широком интервале температур, по [151]

а, б – интенсивность характерных рефлексов; *в* – параметр *a* элементарной ячейки; *г* – параметр *c* элементарной ячейки; *д* – магнитная восприимчивость

татов изучения аномалий физических свойств и структурных превращений в троилите. Критический анализ магнитных и электрических аномалий в номинально стехиометрическом троилите убеждает, что в тех случаях, когда состав действительно близок к FeS (по крайней мере до состава $\text{Fe}_{0,99}\text{S}$), в нем наблюдаются два различных по природе превращения. Правда, нельзя сказать, связаны ли они с превращениями между двумя равновесными фазами (в соответствии с равновесной фазовой диаграммой) или идут в метастабильных фазах в условиях кинетического торможения химических процессов, стремящихся реализовать "химически" равновесные отношения в системе. Здесь время гипотез еще не прошло.

Что касается зависимости температуры этих двух превращений от состава, то уверенность заключений ограничена недостаточной точностью определения состава исследуемого образца. Суммировать и сопоставлять результаты, полученные в разных работах даже одним и тем же методом, часто

просто бессмысленно. Систематические отклонения оценок состава в различных работах, видимо, столь значительны, что если даже учитываем погрешности оценки состава, приводимые авторами, то чаще всего приходим к заключению о несовместимости результатов, полученных в разных работах. По имеющимся сегодня данным судить о зависимости температуры переходов T_α и T_s от состава практически невозможно, потому что весь диапазон составов, где наблюдаются оба перехода, очень невелик и едва ли в 2–3 раза превышает погрешность оценок при самой тщательной работе.

Правда, в одной из последних работ [115] авторы дают результаты четырех измерений температуры электрической аномалии (α -превращение) для образцов различного состава в очень узком диапазоне составов: $x = 0-0,03$. При этом состав образцов определялся как будто бы традиционно — по размерам элементарной ячейки³. По результатам измерения электропроводности, полученным в этой работе, температура T^α линейно зависит от состава, α -переход идет с гистерезисом, возрастающим линейно с x . Это единственная работа такого рода. В этой же работе для $\text{Fe}_{0,995}\text{S}$ приведены и термомангнитные кривые (см. рис. 50,а, 51,а), которые хорошо согласуются с полученными в [95] (см. рис. 50,в; 51,в). Температура аномалии T^α , полученная в этих работах для крайних составов, наиболее близких к FeS , различается незначительно.

Заключение о существовании двух различных превращений в троилитах в интервале температур 140–190 °С подтверждается результатами прекрасной работы [79], где приведены мёссбауэровские спектры монокристалла с составом $\text{Fe}_{0,996}\text{S}$ в широком интервале температур. Очень ценно, что в этой работе был исследован тот же образец, на котором в [95] изучалась магнитная восприимчивость. Это дает возможность проанализировать во взаимосвязи аномалии физических свойств троилита и изменения кристаллической структуры. Метод ЯГР совмещает свойства спектроскопического (чувствительного к локальным полям в кристалле) и структурного методов. Правда, информация о структуре не носит столь прямого характера, как при дифракционных методах, фиксирующих расположение атомов в периодических системах.

Изменение структуры кристалла вызывает изменение электронной оболочки мёссбауэровского иона, что, в свою очередь, приводит к отчетливому, как правило, легко обнаруживаемому изменению положения ядерных уровней, которое регистрируется по мёссбауэровским спектрам. Когда измерения ведутся на монокристаллах, одновременно с регистрацией факта структурного превращения по скачку в параметрах локального поля мёссбауэровский спектр позволяет характеризовать и изменение магнитной структуры в кристалле. Относительные интенсивности компонент СТС дают возможность в принципе определить ориентацию магнитных моментов в магнитоупорядоченных структурах относительно направления, задаваемого пучком γ -квантов. Вот эта особенность метода ЯГР делает его прекрасным "арбитром" в ситуации, возникающей в сложных областях фазовой диаграммы системы Fe–S.

В работе [79] получены результаты, которые делают более надежной и

³ В работе сообщается, что использовалось отражение 104, однако не сообщается, как была получена калибровочная кривая для такого точного определения.

определенной интерпретацию всей совокупности данных о превращениях в пирротинах с составом, близким к стехиометрическому FeS. Измерения мессбауэровских спектров в широком температурном интервале 300—600 К были проведены на монокристалле $Fe_{0,996}S$, имевшем вид тонкой пластинки, плоскость которой совпадала с базисной плоскостью кристалла. Ось \bar{c} кристалла, таким образом, совпадала с "осью спектрометра", т.е. линией, соединяющей источник, поглотитель и детектор γ -квантов. Магнитный момент (спин) поглощаемого γ -кванта был ориентирован, следовательно, параллельно оси \bar{c} кристалла, и вероятность ядерных переходов, соответствующих различным компонентам СТС спектра, определялась главным образом углом между осью \bar{c} и магнитным моментом ядра, или, что в данном случае почти одно и то же, между осью \bar{c} и спином ионов Fe^{2+} ($\bar{s} \parallel \bar{c}$).

При низких температурах (2С-сверхструктура) магнитные моменты в троилите ориентированы вдоль оси \bar{c} кристалла (см. гл. 3). Поэтому (рис. 53, а) 2-я и 5-я компоненты, соответствующие переходам с $\Delta m = 0$, имеют исчезающе малую интенсивность. Появление при $T = 380-410$ К малоинтенсивных 2-й и 5-й компонент не означает в данном случае изменения магнитной структуры исходного образца ($Fe_{0,996}S$), а вызвано образованием в нем незначительного количества новой фазы — пирротина с большим содержанием вакансий ($x = 0,03-0,05$) с отличающейся от троилита магнитной ($\bar{s} \perp \bar{c}$) и кристаллической структурой (NiAs).

В аналогичных экспериментах с природным троилитом, где использовались поликристаллические образцы, мы также не раз отмечали появление такой фазы. При этом относительная интенсивность спектра возникающей фазы мала (не более 7%) и слабо возрастает с температурой. Существенно, что если образец охладить от 410 К, эта фаза сохраняется, т.е. образец остается химически двухфазным и не возвращается в исходное гомогенное состояние. При этом на дифрактограмме появляются рефлексы обычного гексагонального пирротина (PoII). Если провести несколько циклов с нагревом до $\sim 115-120$ °С, количество дополнительной фазы в образце возрастает до 20—25%. Вид фазовой диаграммы вблизи троилита в области температур 50—120 °С установлен уверенно (см. гл. 1, 4), и ясно, что наблюдаемые в эксперименте [79] двухфазные состояния могут возникать лишь в том случае, когда суммарный состав в системе "расположен" между составами троилита (равновесного при данной температуре) и гексагонального пирротина $Fe_{1-x}S$, образующими равновесную двухфазную ассоциацию. Если исходным составом был действительно "стехиометрический" FeS, то образование двухфазной ассоциации при 100—120 °С возможно в двух случаях: изменился суммарный состав сульфида в образце (уменьшилось отношение Fe/S) или равновесный состав троилита при этих температурах отвечает большему содержанию железа, чем в исходном "стехиометрическом" FeS.

По мессбауэровским спектрам изменение состояния основной части исходного $Fe_{0,996}S$ наблюдается при более высокой температуре, начиная с $T \approx 418$ К (см. рис. 53, б). Оно проявляется в постепенном, как кажется, изменении относительной интенсивности компонент СТС "основного" спектра. Внимательный анализ показывает, что в действительности секстиплет с параметрами исходной троилитовой (2С) низкотемпературной фазы начинает терять в интенсивности и появляется новый секстиплет с другими

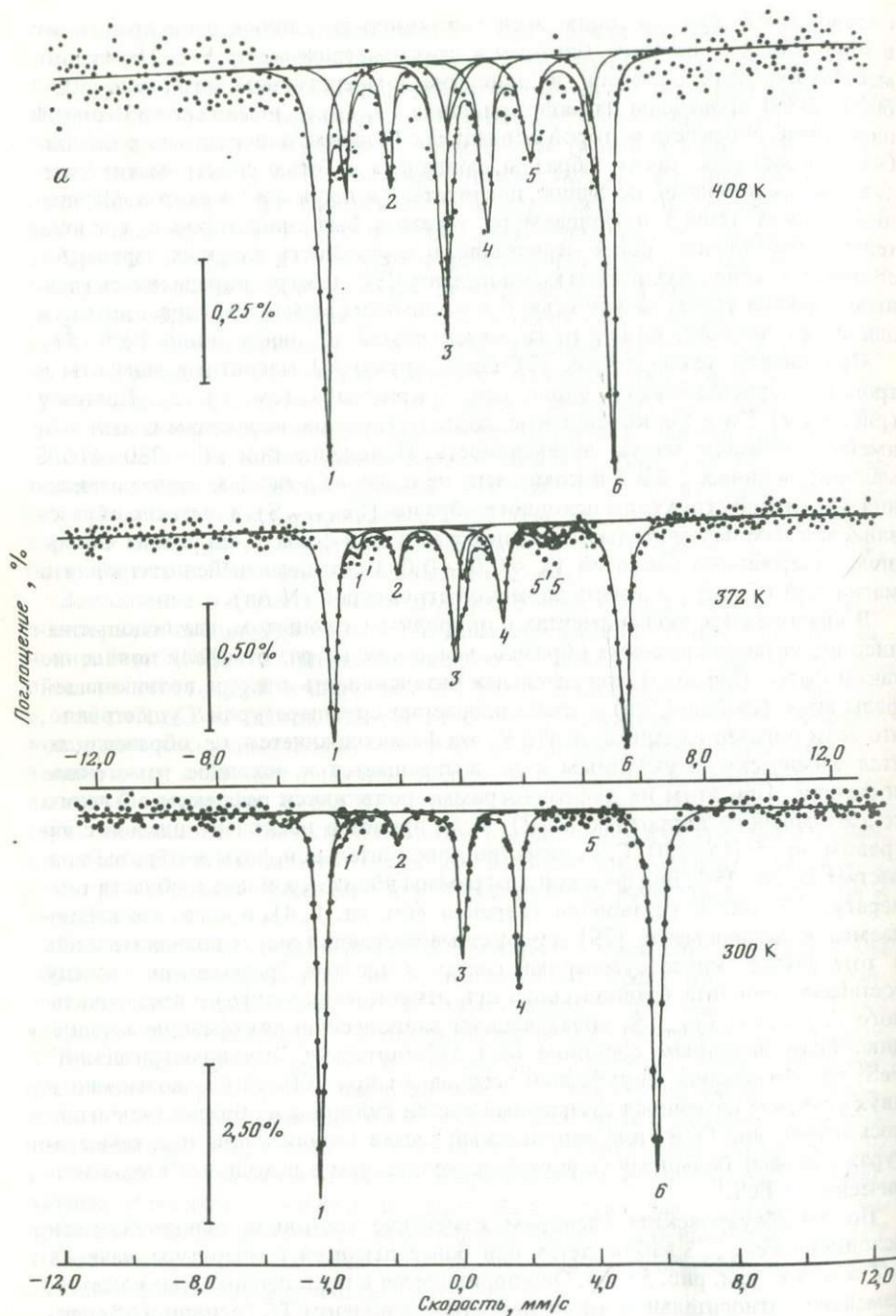


Рис. 53. Мёсбауэровские спектры монокристалла $\text{Fe}_{0.996}\text{S}$ при различных температурах, по [79]

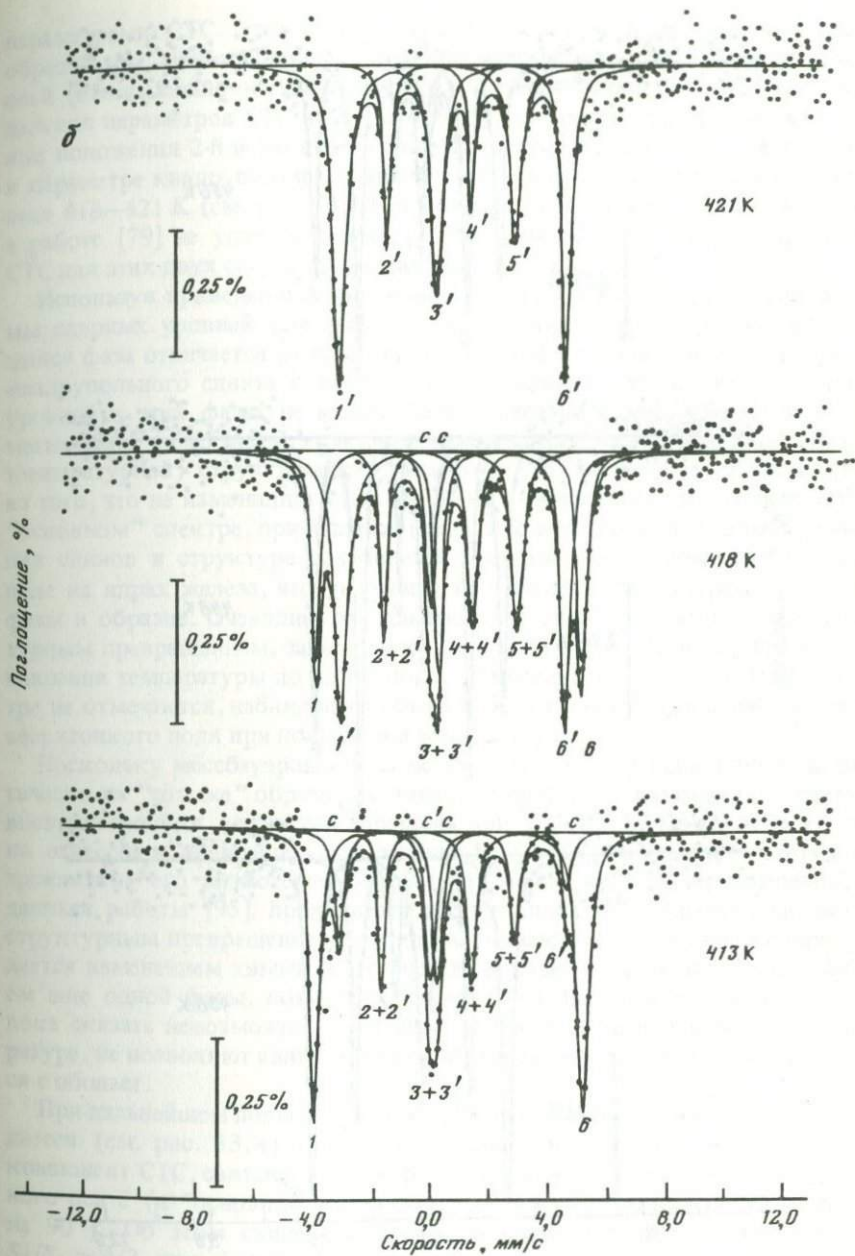


Рис. 53 (продолжение)

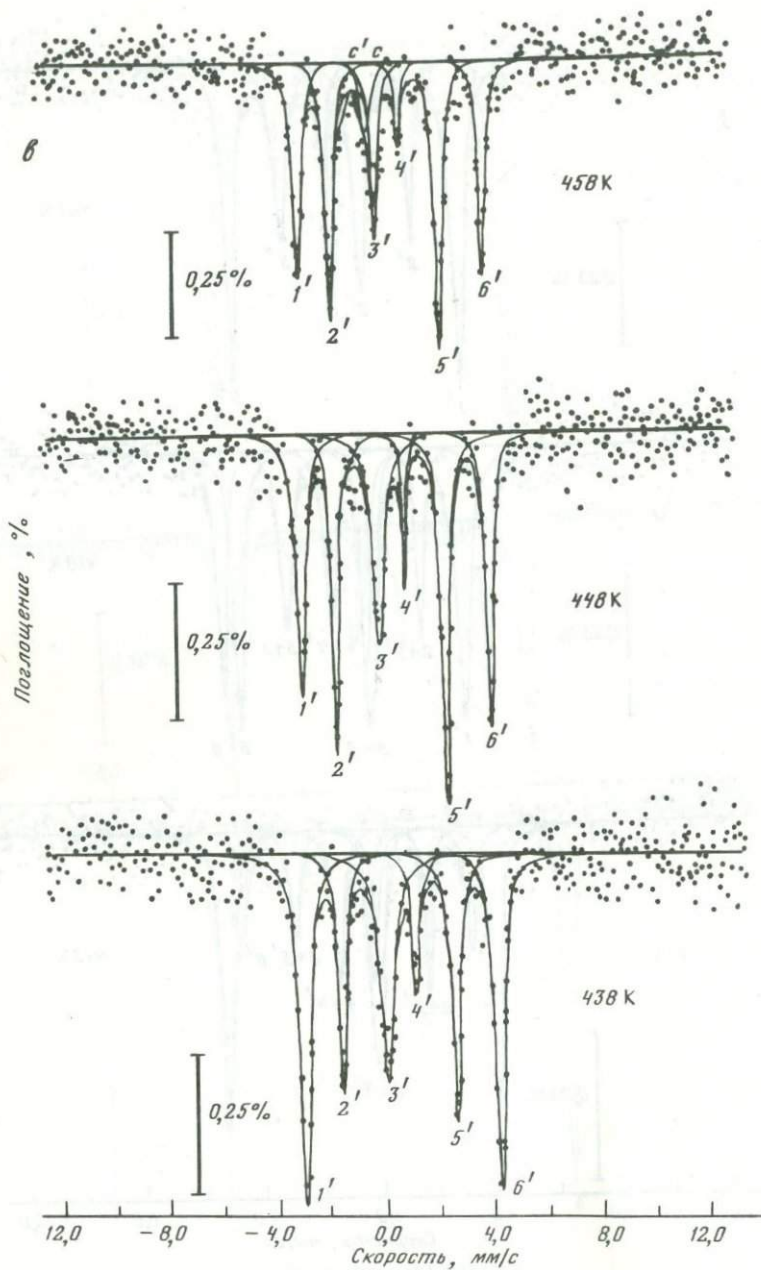


Рис. 53 (окончание)

параметрами СТС. Этот процесс лучше изучать на поликристаллическом образце или монокристалле с другой ориентацией кристаллографических осей (относительно оси спектрометра), потому что для более точного определения параметров СТС исходного и появляющегося спектров нужны точные положения 2-й и 5-й компонент. На таком "полном" спектре различие в параметре квадрупольного сдвига для двух фаз, существующих в интервале 418—421 К (см. рис. 53, б), проявится более отчетливо. К сожалению, в работе [79] не удалось с достаточной точностью определить параметры СТС для этих двух сосуществующих фаз.

Используя приведенные авторами данные, "на языке" упрощенной схемы ядерных уровней (см. рис. 21) можно заключить, что вновь появляющаяся фаза отличается от низкотемпературного троилита знаком величины квадрупольного сдвига ϵ . Различие относительного расположения ядерных уровней в этих фазах не может быть объяснено изменением угла между магнитным моментом и кристаллографическими осями исходной (низкотемпературной) структуры троилита: этот угол не изменился, что следует из того, что не изменились относительные интенсивности компонент СТС в "основном" спектре, принадлежащем фазе с исходным составом. Ориентация спинов в структуре сохраняется прежней, но изменилось локальное поле на ядрах железа, что указывает на изменение структуры "основной" фазы в образце. Очевидно, эти изменения в спектре, связанные со структурным превращением, завершаются при $T \approx 421$ К. При дальнейшем повышении температуры до 438 К новые изменения (см. рис. 53, б, в) в спектре не отмечаются, наблюдается обычное монотонное уменьшение величины сверхтонкого поля при повышении температуры.

Поскольку мёссбауэровские спектры (см. рис. 53) были получены фактически на "том же" образце, на котором проведены измерения магнитной восприимчивости, магнитная аномалия при $T \approx 420$ К может быть уверенно отнесена к превращению в результате потери устойчивости структуры троилита — его низкотемпературной модификации. Это превращение, по данным работы [95], проявляется и на кривых ДТА. Связано ли оно со структурным превращением без изменения состава или все-таки сопровождается изменением химического состава исходного троилита и образованием еще одной фазы, возможно, также очень близкой по составу к FeS, пока сказать невозможно. Экспериментальные данные, имеющиеся в литературе, не позволяют выбрать между этими двумя вариантами, а согласуются с обоими.

При дальнейшем повышении температуры в интервале 438—448 К наблюдается (см. рис. 53, в) резкое изменение относительных интенсивностей компонент СТС, связанное с поворотом спинов из направления, параллельного оси \bar{c} (в "основной" части образца), в базисную плоскость (поворот на 90°). Об этом свидетельствует отношение интенсивности компонент $S_2/S_1 \approx 4/3$ при $T \gtrsim 448$ К, которое должно наблюдаться, если направление спинов в образце составляет с нормалью к его поверхности (осью \bar{c}) угол, равный $\sim 90^\circ$. Это то же самое изменение магнитной структуры, которое было зафиксировано в работах [50, 51, 151, 152]. Напомним, что на термомагнитных кривых этот фазовый переход (на "том же" образце) наблюдался при $T_s \approx 445$ К (см. рис. 50, а; рис. 51, а). Из этих измерений [95] следовало, что превращение идет без гистерезиса.

Таким образом, результаты мессбауэровских исследований позволили более детально и надежно охарактеризовать фазовые превращения вблизи FeS и выявить соответствие аномалий магнитных и электрических свойств структурным перестройкам в околостехиометрических троилитах. В совокупности с остальными данными это дает некоторую основу для анализа возможного вида равновесных отношений и в этой узкой области фазовой диаграммы системы Fe—S.

Возможные варианты фазовой диаграммы вблизи FeS

Обсуждая причину смены одной структурной модификации другой, мы исходим (см. рис. 30) из формальной по своему смыслу концепции макроскопической термодинамики: переход имеет место, когда свободная энергия одной структурной модификации проигрывает в сравнении со свободной энергией другой модификации. На вопрос, почему одна из структур становится энергетически более предпочтительной, должна отвечать теория, рассматривающая межатомные взаимодействия в твердой фазе.

В работах [48, 95] была высказана интересная идея: переориентация спинов ионов железа и как следствие скачок магнитной восприимчивости кристалла могут быть вызваны перестройкой электронной конфигурации иона железа в результате температурного изменения отношения c/a в структуре пирротина. Авторы привлекали эту идею для объяснения магнитной аномалии в области температур и составов, где, как сегодня доказано, в действительности имеет место структурное превращение $PoI \rightarrow PoII$. Возвращаясь к этому превращению, отметим одну его особенность, которая наблюдалась при изучении превращения в $Fe_{0,93}S$ и которая наряду с результатами прямых рентгеновских исследований заставляет отказаться от интерпретации, предложенной в [48, 95]. Переход идет с температурным гистерезисом. По счастью, в этом пирротине переход осуществляется при столь низких температурах, что можно не опасаться "наложенных" химических реакций, и обнаруженный в [95] гистерезис перехода должен быть отнесен к этому превращению. Наличие гистерезиса является свойством перехода, позволяющим поставить прямой вопрос: является ли внутрионная электронная перестройка, деформация электронного облака иона Fe^{2+} первопричиной магнитного превращения или эта перестройка электронной конфигурации иона есть следствие изменения структуры.

Если превращение $PoII \rightarrow PoI$ в пирротинах с $0,03 \leq x \leq 0,08$ идет с гистерезисом, то считать причиной этой структурной перестройки изменение электронной конфигурации иона Fe^{2+} нельзя. Поэтому наблюдаемый при переходе в $Fe_{0,93}S$ гистерезис может считаться принципиальным аргументом для отклонения идеи авторов [48, 95] о роли внутрионной перестройки в данном фазовом превращении, по крайней мере в пирротине этого состава. Правда, уверенно распространить этот вывод на весь интервал составов, где наблюдается структурное превращение $PoII \rightarrow PoI$, сегодня мы не можем, так как отсутствуют надежные сведения о наличии гистерезиса во всем этом интервале составов. Такие сведения получить очень трудно из-за быстрого химического распада в области перехода, приходящегося на температуры 70–120 °C.

Вернемся к превращениям в троилите. Если причиной превращения при T^α является деформация электронной оболочки иона железа, то изменение магнитных свойств при достижении температуры этого внутрионного перехода должно происходить мгновенно и на термомагнитных кривых не должен наблюдаться гистерезис. В узком интервале составов (при $0 \leq x \leq 0,03$) в экспериментах действительно получены термомагнитные кривые без гистерезиса, что может служить признаком перехода, вызванного "безынерционной" перестройкой электронной оболочки иона Fe^{2+} .

Вопрос о перестройке внутренних электронов ионов железа стоит осветить более подробно. Нижний энергетический уровень иона Fe^{2+} в октаэдрическом окружении, имеющего шесть d -электронов, может оказаться синглетом D_1 или дублетом D_2 в зависимости от отношения c/a в кристалле.

Энергия анизотропии для случая гексагональной структуры NiAs может быть представлена в виде трех слагаемых [95]:

$$F(\theta) = -C_1 kT \ln \left[\operatorname{ch} \left(\frac{\lambda I_z S \cos \theta}{kT} \right) \right] + C_2 K_1 \cos^2 \theta + C_4 K_4 \cos^4 \theta,$$

где λ — константа спин-орбитальной связи; I_z — компонента орбитального углового момента в основном состоянии орбитального дублета из-за тригонального поля; K_1, K_4 — константы анизотропии первого и четвертого порядка; C_1, C_2, C_4 — числовые константы, определяемые заселенностью ионов Fe^{2+} в позициях кристаллической решетки; θ — угол между спином иона и гексагональной осью \bar{c} .

Первый член — энергия основного дублетного состояния, в котором спины ориентированы преимущественно вдоль оси \bar{c} , второй содержит вклады из-за примеси возбужденного синглетного состояния (смешивание во втором порядке теории возмущений) и из-за магнитно-дипольного взаимодействия. Последний член появляется в четвертом порядке теории возмущений.

Если считать, что температуре T_s отвечает условие $F(\theta) = F(\pi/2)$ и решить это уравнение относительно температуры T , можно получить для температуры перехода T_s соотношение

$$kT_s = \frac{[K_1 (C_2/C_1) + K_4 (C_4/C_1)]}{\ln [\operatorname{ch} (\lambda I_z S / kT_s)]}$$

или

$$K = kT_s \ln \left[\operatorname{ch} \left(\frac{\lambda I_z S}{kT_s} \right) \right],$$

где $K = K_1 (C_2/C_1) + K_4 (C_4/C_1)$.

Таким образом, при некотором значении отношения c/a в структуре типа NiAs (и родственных ей) может наблюдаться смена электронной конфигурации одного из компонентов в кристалле — иона Fe^{2+} . При этом должна наблюдаться особенность на кривой свободной энергии твер-

дого раствора: при $x < x'_0$ кривая должна идти несколько ниже⁴, чем в том случае, если бы такого изменения конфигурации не произошло. Учет этот факт при изображении концентрационной зависимости свободной энергии фазы $PoII$ (ее структура сохраняется — типа $NiAs$), как это показано на рис. 54.

Этой ситуации соответствует фазовая диаграмма типа приведенной на рис. 55. Фаза $PoII^*$ в этом варианте фазовой диаграммы имеет поле устойчивости (сегмент ABC), причем переход этой фазы $PoII^*$ в $PoII$ при пересечении линии AC должен идти мгновенно, в то время как ее распад с выделением фазы PoI (при пересечении сверху линии AB), как и в случае распада фазы $PoII$ в двухфазной области фазовой диаграммы (см. гл. 4), должен идти со скоростью, зависящей от степени пересыщения. Заметим, что в данном случае высокой степени пересыщения ожидать не приходится и скорость химического распада может быть очень низкой.

В пользу фазовой диаграммы на рис. 55 можно привести следующие аргументы.

1. Она объясняет появление дополнительной фазы ($PoII^*$), отличающейся магнитной структурой от фазы $PoII$ и кристаллической структурой от фазы PoI , сохраняя сходство с ними в дополняющих свойствах.

2. Переход $PoII^* \rightleftharpoons PoII$ наблюдается лишь в узком интервале составов, идет без гистерезиса, его температура зависит от состава, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

3. Основана она на конкретной, физически оправданной гипотезе о влиянии изменения состояния одного из компонентов псевдобинарного твердого раствора на его свободную энергию.

Конечно, для проверки, справедлива ли такая фазовая диаграмма, необходимы специальные, более прямые эксперименты, причем уже сейчас ясно, что к этим экспериментам должны быть предъявлены необычно жесткие требования.

Более простой вариант фазовой диаграммы можно получить, лишь незначительно дополнив простейшую (предложенную в [34]) термодинамическую модель двухфазной ассоциации $Tr + Po$. Примем во внимание фазу (Φ), содержащую более 50 ат. % железа, являющуюся ближайшим слева соседом FeS на фазовой диаграмме (например, $\alpha-Fe$), о которой нам достаточно знать, что она устойчива в интервале температур 100–300 °C (по крайней мере). Для этого самого простого случая мы получим диаграмму следующего вида (рис. 56).

В этом случае в системе не должно возникать никаких фаз, кроме троилита (фаз PoI), твердого раствора $Fe_{1-x}S$ с простой структурой $NiAs$ ($PoII$) и фазы Φ (например, металлического железа), если только по кинетическим причинам в системе не появляются какие-либо метастабильные фазы. Конечно, в непосредственной близости к границам фазовой диаграммы все химические реакции, реализующие равновесные фазовые отношения, обычно резко замедляются, и возникновение таких фаз надо признать весьма вероятным.

Кроме того, появление такой химически инертной фазы, как металли-

⁴ В противном случае ион железа сохранит свою конфигурацию, иначе грозит проигрывать в суммарной свободной энергии кристалла.

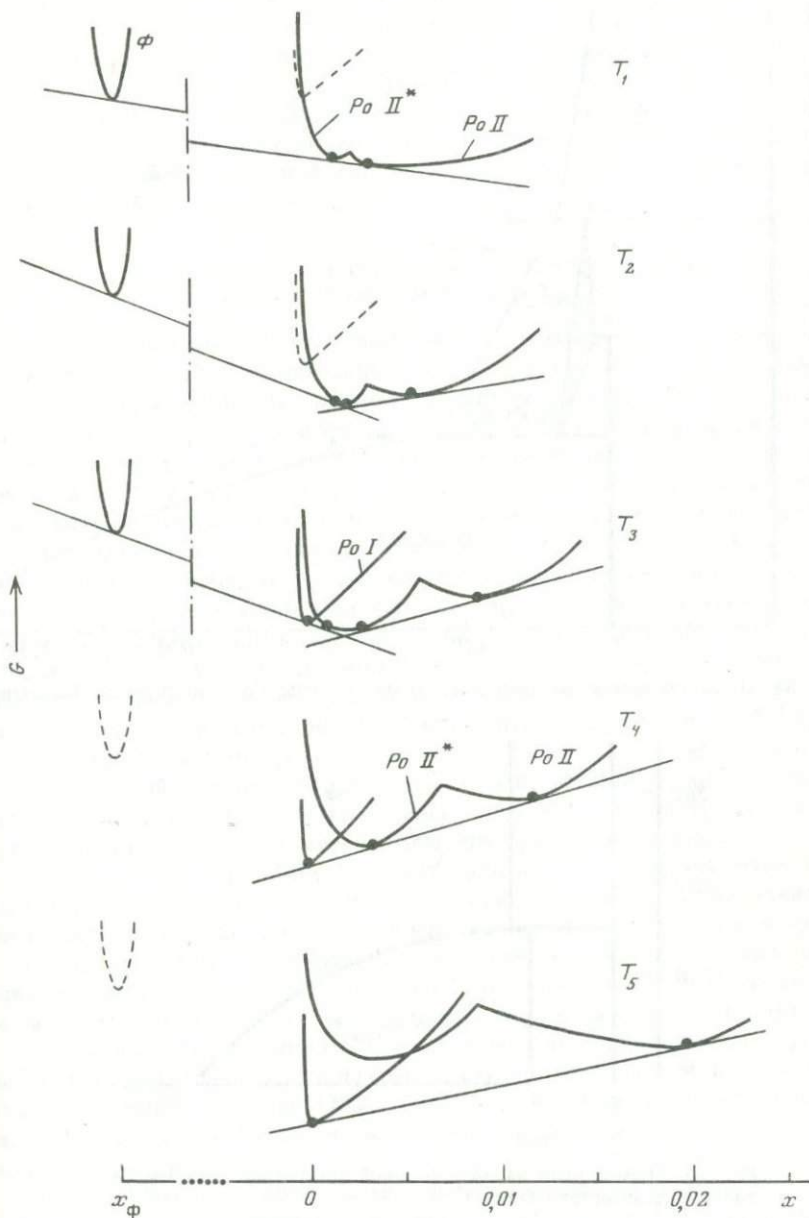


Рис. 54. Принципиальная термодинамическая модель, учитывающая изменение электронной конфигурации иона Fe^{2+} (фаза PoII^*)

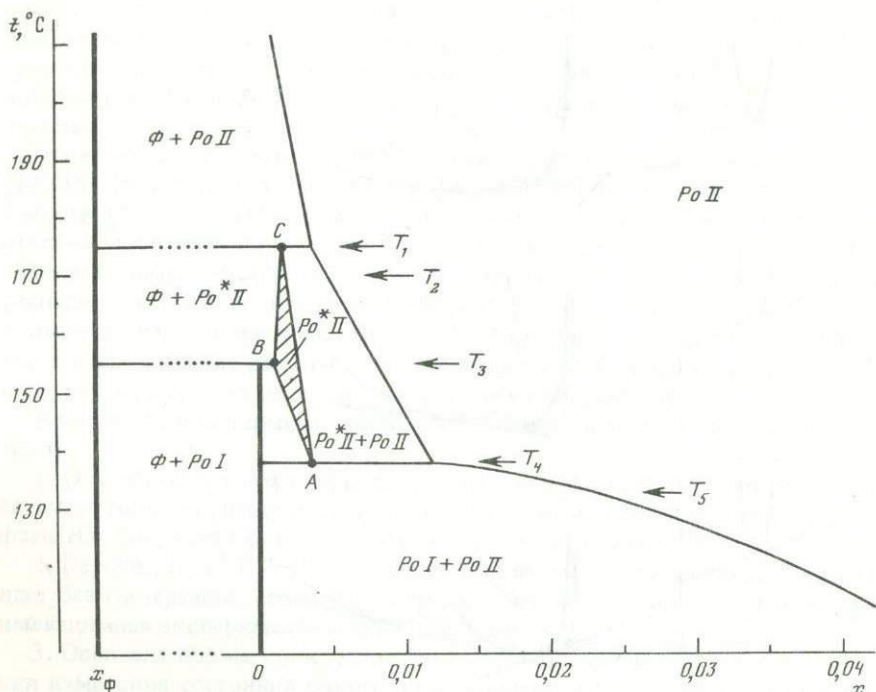


Рис. 55. Предполагаемая фазовая диаграмма системы Fe-S вблизи стехиометрического FeS

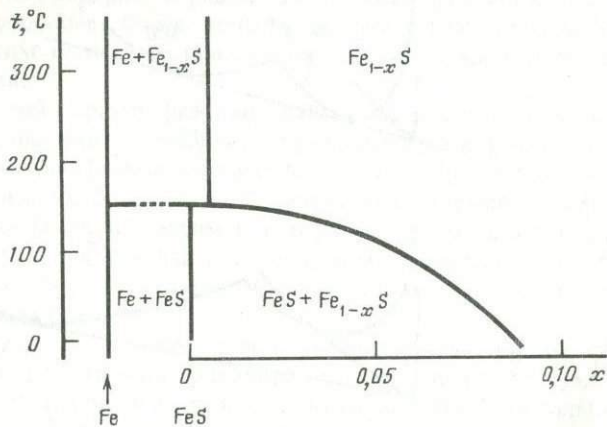


Рис. 56. Упрощенный вариант фазовой диаграммы системы Fe-S вблизи стехиометрического FeS

ческое железо, особенно если размер образующихся металлических частиц достаточно велик ($r \gg 1000 \text{ \AA}$), в ходе экспериментов с циклическим нагревом и охлаждением может привести к постепенному сдвигу начальной фигуративной точки (с возрастанием x), соответствующей суммарному составу изучаемого образца. Если это так, то будет невозможно воспроизвести один и тот же результат на образце даже дважды.

Роль кинетического фактора в превращениях "троилитов" с составом, близким к стехиометрическому FeS , специально еще не изучалась. Термодинамика равновесных отношений в этой части фазовой диаграммы системы Fe-S , в свою очередь, может быть понята лишь после того, как будут получены надежные данные о равновесных фазовых отношениях вблизи троилита. Такие данные требуют экспериментов, поставленных с учетом возможной крайне медленной кинетики превращений в этой области фазовой диаграммы системы Fe-S .

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПИРРОТИНАХ С СОСТАВОМ, БЛИЗКИМ К $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$

На термомагнитных кривых пирротинов с примерным составом $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ наблюдается отчетливая аномалия, причем и температура этой аномалии, и сам вид термомагнитных кривых зависят не только от состава, но и от термической предыстории образца. Механизм этого превращения до последнего времени был не вполне ясен, хотя получено много данных и на природных, и на синтетических образцах. Этот большой экспериментальный материал трудно обобщать и сопоставлять по двум причинам. Во-первых, недостаточна точность определения состава пирротинов, поэтому зависимость температуры аномалии от состава до настоящего времени однозначно определить так и не удалось. При изучении природных образцов часто использовались, очевидно, двухфазные ассоциации [82, 148], и полученные результаты должны быть отнесены к смеси двух фаз, причем ни состав каждой из них, ни их относительные количества определенно установить из работ нельзя. Другая причина, не менее существенно усложняющая сравнение результатов исследований разных авторов, состоит в том, что свойства пирротинов в этой области составов таковы, что вид термомагнитных кривых сильно зависит от условий их получения, в первую очередь от скорости изменения температуры при измерениях.

В работах [92, 112, 146, 169] установлено, что величина магнитного момента, возникающего в пирротине при γ -переходе, устанавливается очень медленно, и для получения воспроизводимых результатов скорость, с которой во время экспериментов изменяется температура образца, во всяком случае, не должна превышать $\sim 0,5$ град/мин. При большей скорости изменения температуры результаты не отражают свойств пирротина в его устойчивом состоянии. Поэтому измерения, приведенные с разной скоростью изменения температуры, характеризуют различные промежуточные состояния образца. Таким образом, кинетический аспект приобретает самостоятельное значение и должен учитываться при интерпретации результатов измерений.

Опыт ошибочного отнесения магнитных аномалий в пирротинах в другой части фазовой диаграммы (вблизи $\text{Fe}_{0,95}\text{S}$, см. гл. 4, 5) исключительно к фазовым переходам без изменения состава заставляет быть осмотрительным при объяснении термомагнитных кривых пирротинов и в этом диапазоне составов. При анализе данных о γ -превращении возникает тот же вопрос: нет ли и в этом случае химической реакции с распадом изучаемого пирротина.

Правда, γ -превращение происходит как будто бы в однофазной об-

ласти T - x диаграммы, какой она представляется сегодня (см. рис. 3), и предполагать распад пирротина на две фазы различного состава в процессе измерения при температурах порядка 200°C как будто бы не приходится. Заметим, однако, что в литературе известны и более сложные варианты фазовой диаграммы для Fe-S [128, 150], где указываются (см. рис. 18) области существования различных сверхструктурных модификаций твердого раствора Fe_{1-x}S . При этом температурные границы устойчивости ферримагнитной NA -сверхструктуры близки к тем координатам на T - x плоскости, где наблюдается относящаяся к γ -превращению магнитная аномалия.

Во всяком случае, γ -превращение наблюдается в такой области равновесной фазовой диаграммы, которая по всем имеющимся данным является *полем устойчивости химически гомогенного* твердого раствора Fe_{1-x}S . Появление нескомпенсированного магнитного момента при γ -превращении в пирротинах, следовательно, должно быть отнесено к послойному упорядочению структурных вакансий в сохраняющем химическую гомогенность кристалле. Такое упорядочение вакансий с правильным чередованием заполненных и частично вакантных катионных слоев давно установлено в моноклинном $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ (Fe_7S_8), близком соседе по фазовой диаграмме. Величина нескомпенсированного магнитного момента, возникающего в образующейся ферримагнитной фазе при γ -превращении в $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$, близка к наблюдаемой в хорошо изученном моноклинном пирротине Fe_7S_8 [65], и однотипность характера упорядочения вакансий в этих двух пирротинах не вызывает сомнений. При закалке $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ "из γ -области" в нем фиксируется послойное упорядочение вакансий, что было доказано мёссбауэровскими исследованиями [28, 112] ближнего порядка. Это метастабильное состояние $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ оказывается относительно долгоживущим, оно сохраняется, по различным источникам, от нескольких часов до нескольких месяцев. Подобный тип упорядочения вакансий наблюдается в метастабильном гексагональном Fe_7S_8 [26], получаемом при закалке от 600 – 700°C .

Большие возможности обещает совместный анализ сверхструктурных модификаций, возникающих в пирротинах с составом, близким к $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ [146], и их магнитных свойств. Каждый из этих двух методов — рентгеновская дифракция и измерение магнитных характеристик — обладает своими ограничениями. Часто при объяснении экспериментальных результатов исследователь вынужден "дополнять" по ходу исследования свой эксперимент модельными допущениями, и конечное заключение оказывается зависящим от субъективных посылок автора. Именно к таким относятся и заключения о типах сверхструктур пирротинов. Они делаются на основе расчетов ожидаемых интенсивностей рассеянного кристаллом излучения для постулируемого типа сверхструктуры. Доказательства единственности выбранной для таких расчетов модели не существует. В то же время нет никаких других методов, кроме дифракционных, для определения структуры. Роль альтернативных методов проверки справедливости выбранной модели в таких задачах очень велика, особенно когда речь идет о выявлении тонких особенностей строения кристалла, как в обсуждаемом случае сверхструктур пирротина.

Некоторые принципиальные черты предполагаемых моделей сверх-

структур могут быть проверены с помощью магнитных измерений. Первоначально задача о структурных перестройках в пирротинах в "γ-области" возникла при изучении их магнитных свойств. Первым ожидаемым дополнением к рентгеновским структурным данным о пирротинах в окрестности γ-превращения является, таким образом, проверка на сочетаемость структурных моделей и результатов термомагнитных измерений. Диагностика структурных разновидностей с учетом данных магнитных измерений, проведенных на том же образце, существенно снижает опасность субъективного фактора при интерпретации дифракционных экспериментальных данных.

Известно, что появление сверхструктур с послойным упорядочением и степень порядка в размещении катионных вакансий в них отчетливо отражаются на величине намагниченности. Экспрессность получения магнитных характеристик делает этот метод особенно удобным для изучения динамики структурных превращений, сопряженных с изменением степени послойной упорядоченности катионных вакансий.

Возможно, однако, что γ-переход связан с образованием областей малого объема с четким упорядочением вакансий. Состав таких областей может заметно отличаться от среднего состава образца, если границы между областями имеют большую общую протяженность, а их состав, в свою очередь, не совпадает с составом исходного образца. О существовании таких микрогетерогенных образований в пирротинах известно из результатов изучения природных пирротиновых ассоциаций [32, 141] и синтетических пирротинов [30, 144] методом электронной микроскопии высокого разрешения.

Появление послойного упорядочения вакансий в структуре пирротина при γ-превращении сомнения не вызывает. Об этом прямо говорит появление нескомпенсированного магнитного момента. Остается неясной связь между устойчиво существующими сверхструктурными модификациями в этой области фазовой диаграммы, фиксируемыми дифракционными методами, и магнитной структурой, возникающей при γ-превращении. Возможно, что к пониманию природы γ-превращения удастся подойти, лишь оценив размер областей с устойчивым упорядочением катионных вакансий и определив, каково взаимное расположение этих областей в кристалле. Не являются ли дифракционные эффекты, на основании которых строятся модели сверхструктурных модификаций, результатом взаимного расположения областей с различным строением (и составом?) в кристалле? Сохранение периодичности в их взаимном расположении, например, может обусловить дифракционные эффекты [10], подобные наблюдаемым в пирротинах в области γ-превращения.

До сих пор так вопрос в литературе не ставился. Строгий анализ экспериментальных данных по магнитным свойствам пирротинов принципиально ограничивался "еще раньше" нестрогим характером экспериментов, в первую очередь недостаточным учетом кинетического фактора, зачастую искажавшим количественные характеристики магнитных свойств при превращениях в области γ-перехода. Сложно оценить и возможное влияние кинетического фактора в тех дифракционных экспериментах, на основании которых делались заключения о существовании различных сверх-

структурных модификаций, найденных при температурах 25–300 °С в области составов вблизи $x \approx 0,1$.

С учетом сказанного обратимся непосредственно к экспериментальным данным, сознательно ограничившись наиболее корректно поставленными работами. По изложенным выше причинам есть прямой смысл отдавать предпочтение работам, в которых авторы учитывали важность процедуры подготовки образца к эксперименту и вели измерения с учетом медленной кинетики этого превращения. Что касается точности определения состава изучавшихся образцов, то она, к сожалению, недостаточна и в наиболее тщательных работах, поэтому критерию вынужденно не будет придаваться большого значения. Хотя будет приводиться состав, в подавляющем большинстве случаев к образцам, видимо, следует относиться как к пирротинам с примерным составом $Fe_{0,90}S-Fe_{0,91}S$. Термическая предыстория — более важный аспект. Мы будем рассматривать только те работы, где термическая история образца до измерений и в процессе измерений достаточно точно известна.

Экспериментальные результаты изучения γ -превращения

Основные экспериментальные результаты, касающиеся γ -превращения, получены при изучении магнитной восприимчивости и намагниченности пирротинов $Fe_{1-x}S$ с $x \approx 0,1$ при их нагревании до ~ 300 °С. На термомагнитных кривых отчетливо видно резкое увеличение намагниченности пирротина при 190–220 °С. Эксперименты на природных образцах чаще всего были проведены на двухфазных ассоциациях, и возможность химического взаимодействия между двумя фазами в ходе измерений не позволяет рассматривать термомагнитные данные как результат аддитивного сложения характеристик двух независимых фаз. В то же время природные образцы обладают одним важным преимуществом. В них, скорее всего, можно ожидать такое структурное состояние гексагонального пирротина, которое соответствует равновесной низкотемпературной структуре. К сожалению, отмеченная выше обычная двухфазность таких образцов заставляет критически относиться к результатам, полученным на их основе. Поэтому мы ограничимся изложением экспериментальных данных, полученных на синтетических пирротинах. Не случайно самые последние работы по γ -превращению были выполнены именно на них. На рис. 57 приведены термомагнитные кривые, полученные на трех синтетических монокристаллах близкого состава. В самой последней работе [146] авторы наиболее последовательно учли принципиальные требования к экспериментам в области γ -превращения. Полученная ими (см. рис. 57,в) зависимость индуцированного магнитного момента (вдоль оси легкого намагничивания) содержит резкий подъем, с которым можно соотнести переход кристалла в новое состояние. Температура, при которой наблюдается этот резкий подъем, и есть температура γ -превращения. Эта кривая была получена на монокристаллическом образце, который после синтеза при 1173 К, отжига при 605 К (1 неделя) и закалки затем выдерживался $15 \cdot 10^3$ с при 433 К. Такая подготовка образца к измерению отличает эту работу от всех подобных. При измерениях температура изменялась

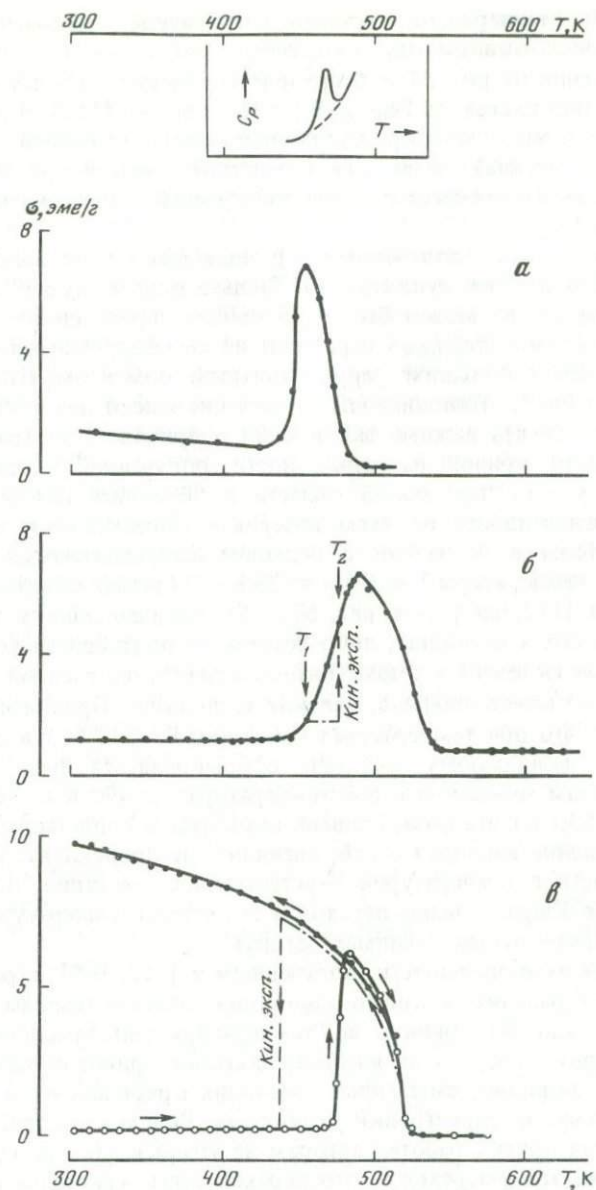


Рис. 57. Кривые намагниченности вдоль оси легкого намагничивания в области γ -превращения

a — для $\text{Fe}_{0,908}\text{S}$ [169]; *б* — для $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$ [146]; *в* — для $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$ [146]; вверху — кривая теплоемкости C_p для $\text{Fe}_{0,908}\text{S}$ [169].

очень медленно: выдержка при каждой температуре — не менее 1 ч. Циклы с нагревом и охлаждением дали совпадающие результаты⁵.

Для сравнения на рис. 57, а, б приведены еще две термомагнитные кривые — для монокристаллов $\text{Fe}_{0,908}\text{S}$ [169] и $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$ [112]. В работе [169] исходное состояние монокристалла получали длительной выдержкой при 90°C (4 месяца), затем при комнатной температуре (6 месяцев). Перед каждым измерением образец выдерживали при нужной температуре не менее 1 ч.

Несходство данных, полученных в разных работах на монокристаллах очень близкого состава, существенно. Лишь в одном случае [146] температура γ -превращения может быть установлена определенно — при 473 K кристалл с составом $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$ переходит из антиферромагнитного состояния в состояние с большим ферромагнитным моментом, близким к известному для Fe_7S_8 . Принципиальное значение имеют два обстоятельства, позволяющие сделать важные заключения о природе γ -превращения. Это две особенности кривой намагниченности, полученной в последней работе [146]: узость переходной области и "бриллюэновский" характер кривой намагниченности во всем интервале существования высокотемпературной фазы в состоянии с большим ферромагнитным моментом (от 473 K до температуры Кюри $T_C = 523\text{ K}$). На термомагнитных кривых, полученных в [112, 169] (см. рис. 57, а, б), эти особенности γ -превращения либо не столь очевидны, либо совсем не подтверждаются. Высокотемпературный склон на термомагнитной кривой, полученной для $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ в [112], также имеет профиль, близкий к функции Бриллюэна, что указывает на то, что при температурах выше 490 K (217°C) в образце и в этом случае, по-видимому, успевала сформироваться фаза с большим ферромагнитным моментом и при температурах от 490 K до температуры Кюри ($T_C \approx 530\text{ K}$) эта фаза, видимо, находится в стабильном состоянии. Перераспределение вакансий в ней, очевидно, не происходит: уменьшение намагниченности с температурой — естественное следствие приближения к температуре Кюри. Однако переход в это высокотемпературное состояние из низкотемпературного сильно "затянут".

По кривым намагниченности, полученным в [112, 169], строго говоря, вообще нельзя выделить какой-то одной определенной температуры, которую можно было бы принять за "температуру γ -превращения". В этих работах, в первую очередь на участках подъема кривой намагниченности, наблюдались, очевидно, смешанные состояния кристалла из-за медленной кинетики процессов перестройки структуры. Видимо, по этой же причине и во многих других работах авторам не удалось сделать однозначного вывода о том, что γ -переход — это переход всего кристалла в целом из одного устойчивого состояния в другое при определенной температуре.

Кривая на рис. 57, в — один из немногих результатов, убеждающих в справедливости объяснения γ -превращения как перехода между двумя

⁵ Медленный нагрев и охлаждение при измерении (до $0,5$ град/мин) использовали и авторы более ранней работы [92], но исходное состояние пирротина в их работе не столь определенно — после синтеза перед измерением образец "достаточно долго" выдерживался при 1000°C , затем охлаждался до 300°C в течение 1 ч и, наконец, "охлаждался с печью" до комнатной температуры.

устойчивыми структурными разновидностями пирротина, каждому из которых свойственна своя стабильная магнитная и кристаллическая структура. По результатам работы [146], вне узкой температурной области перехода эти две структурные разновидности имеют вполне понятные и обычные магнитные свойства. Выше температуры γ -перехода кривая намагниченности аппроксимируется функцией Бриллюэна для ферромагнитной фазы с большим нескомпенсированным магнитным моментом соответствующим ожидаемому для фазы данного состава (если предполагать в ней тот же тип порядка, как в моноклинном Fe_7S_8).

При быстрой съемке термомагнитной кривой авторы [146] получили для этого "сильно ферромагнитного состояния" кривую (см. рис. 57,в) которая во всем интервале температур (от температуры Кюри до комнатной) не отклоняется от формы, характерной для двухподрешеточного ферромагнетика. Эта фаза сохраняет свои ферромагнитные свойства во всем исследованном температурном интервале — практически совпадающие термомагнитные кривые были получены при быстром охлаждении от 570 К и повторном быстром нагреве. Если и можно сомневаться в полном сохранении высокотемпературной сверхструктурной модификации пирротина в таком эксперименте, то сохранение величины "разбаланса" между двумя магнитными подрешетками структуры прямо доказывает полное сохранение типа послынного упорядочения вакансий, т.е. их "высокотемпературное" расположение.

Таким образом, простая схема γ -превращения как обратимого перехода высокотемпературной структурной модификации NA в низкотемпературную nC выдерживает проверку результатами термомагнитных исследований. Необходимо только учитывать, что это структурное превращение идет медленно и получение стабильной при заданной температуре структурной разновидности требует большой выдержки.

Рассмотренная обязывающая концепция требует изучения основных рентгеновских данных о стабильных и метастабильных структурных модификациях пирротинов с составом, близким к $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$. Казавшаяся неоднозначной связь между магнитными свойствами и различными структурами пирротинов в диапазоне составов $\text{Fe}_{0,93}\text{S}$ — $\text{Fe}_{0,89}\text{S}$ становится более понятной.

Обратимся к некоторым результатам изучения сверхструктур в пирротинах с составом, близким к $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$, при различных температурах. На рис. 58 приведены поля устойчивости сверхструктур типа NA и nC по данным [128, 150, 156]. В области с координатами $x = 0,07$ — $0,11$ и $T = 483$ — 523 К (210 — 250°C) устойчива структура типа NA [128, 156], причем в широком диапазоне составов она фиксируется при закалке и некоторое время сохраняется при комнатной температуре. В упоминавшейся работе [146] для пирротина $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$, выдержанного при $T = 513$ К, приведены прецессионные рентгеновские фотографии как при температуре устойчивого существования "высокотемпературной" сверхструктуры (513 К), так и после ее закалки при комнатной температуре. В обоих случаях особенности дифракционной картины согласуются с установленной в [128, 156] сверхструктурой типа NA. Для этого же пирротина $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$ (и, что не менее важно, этого же образца) был установлен и ферромагнетизм этой фазы в интервале температур от 523 К до ком-

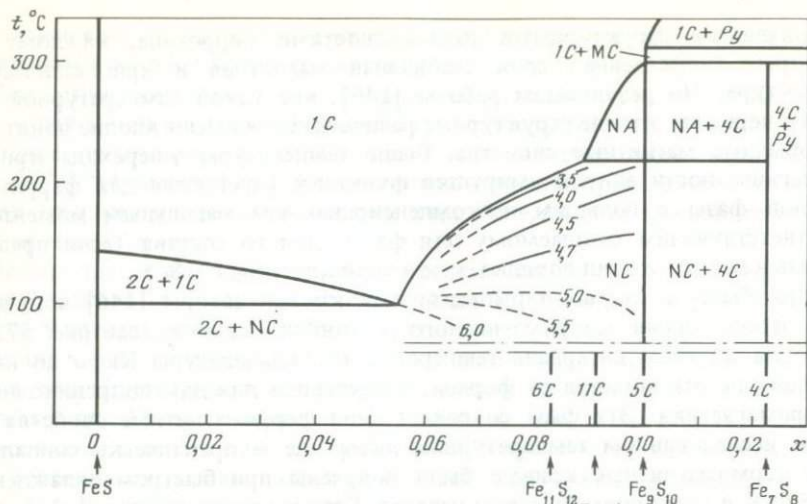


Рис. 58. Усложненная схема фазовых отношений в системе Fe-S, учитывающая сверхструктурные разновидности пирротинов NA и NC, по [128, 150, 156]

натной (см. рис. 57,б). Очевидно, что для сверхструктуры типа NA во всем температурном интервале ее существования (в том числе метастабильного – от 473 до 300 К) характерен ферромагнетизм.

Рассмотрим структурные особенности низкотемпературной фазы. Если этот же Fe_{0,909}S выдержать достаточное время при температуре ниже поля устойчивости сверхструктуры NA (при $T = 453$ К, 1–2 ч), его прецессионные рентгеновские фотографии [146] указывают на образование сверхструктуры типа nC, которая, по данным [126], устойчива (см. рис. 58) в области составов $0,06 < x < 0,1$ в диапазоне температур от комнатной до 483 К (210 °С). Эта структурная модификация уже не имеет большого ферромагнитного момента и в работах [112, 169] (см. рис. 57,а, б) характеризуется как антиферромагнитная, а в [146] – как слабоферромагнитная фаза (см. рис. 57,б). Измерения намагниченности в [146] велись с учетом медленной кинетики структурного превращения и, что особенно важно, параллельно анализировались образующиеся сверхструктурные модификации рентгеновский прецессионной съемкой, которая также проводилась с учетом кинетики превращений – после необходимой выдержки при заданной температуре, обеспечивающей завершение формирования устойчивой структуры.

В работах [112, 169], посвященных кинетике γ -превращения, авторы, конечно, учитывали кинетический фактор при получении термомагнитных кривых, однако, очевидно, были недостаточно последовательны при планировании эксперимента. Стабильную низкотемпературную модификацию Fe_{0,908}S в [112] получали с помощью двухступенчатого отжига – при 90 °С (4 месяца) и при комнатной температуре (6 месяцев). По данным порошковой рентгенограммы авторы характеризуют ее как 5C-сверхструктуру. Существенным отличием их низкотемпературной фазы от полученной в [146] является значительно большая (хотя и принципиально мень-

шая, чем в высокотемпературном состоянии) величина нескомпенсированного магнитного момента (правда, авторы [112] называют тем не менее эту фазу антиферромагнитной). Переход из низкотемпературной модификации в высокотемпературную в этой работе заметно "затянут", хотя и не так сильно, как в [169] (см. рис. 57,а), высокотемпературный склон на термомагнитной кривой отличается по форме от "бриллиэновского" профиля. Все эти отличия, скорее всего, объясняются влиянием кинетики процессов. Кривые для намагниченности, полученные в [112, 169], очевидно, получены в условиях, существенно отличающихся от квазистатических, т.е. не вполне соответствуют устойчивым состояниям структуры.

В работе [146] отмечалось, что превращение в $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$, насколько можно судить по изменению намагниченности, идет значительно быстрее в цикле нагрева, чем при охлаждении, причем наблюдаемый "температурный гистерезис" составляет примерно 20 К. Поскольку в цикле охлаждения превращение идет при более низкой температуре (~ 453 К), более низкая в этом случае скорость структурного превращения понятна и легко объясняется более ощутимым термическим торможением катионной диффузии, лимитирующей, очевидно, скорость данного превращения. Возможность появления "переохлажденных" и "перегретых" состояний при γ -превращении, таким образом, очевидна. "Время жизни" возникающих метастабильных состояний оценить в каждом конкретном эксперименте очень сложно.

При интерпретации структурных данных и особенно термомагнитных кривых, приходится считаться с возможностью образования промежуточных состояний образца, когда в кристалле существуют области с различной структурой.

Изложенная простая и привлекательная концепция γ -превращения прямо могла бы быть проверена только структурными методами. Однако с помощью классических рентгеноструктурных методов, по-видимому, было бы бесполезно искать подтверждение одного из самых существенных предположений, лежащих в основе объяснения многих важных особенностей термомагнитных кривых, — факта сосуществования двух сверхструктур при "смешанном" состоянии кристалла во время γ -превращения. Это опасение тем более обоснованно, что сосуществующие сверхструктурные области могут иметь субатомные размеры. Количественные методы интерпретации дифракционной картины основаны на расчете отраженных кристаллом интенсивностей рентгеновского излучения для задаваемой исследователем структурной модели. Задать модельное размещение атомов для такого двухфазного состояния можно слишком многими способами и едва ли можно рассчитывать найти единственное решение среди формально равно приемлемых версий.

Измерение сопутствующего свойства — магнитного момента, по счастью, контрастного для двух предполагаемых сверхструктур, в данном случае дает надежный, хотя и косвенный, способ изучения структурного превращения в пирротине. Во всяком случае, исследования магнитных свойств при γ -превращении позволили отчетливо доказать определяющую роль кинетики структурных превращений, оценить их скорость.

Завершая разговор о структурном аспекте γ -превращения, скажем несколько слов об одном еще не затронутом вопросе. Судить о том, сколь

совершенны и воспроизводимы сверхструктуры пирротинов, в действительности довольно трудно. В первую очередь это касается "низкотемпературных" сверхструктур, в том числе сверхструктуры типа nC . Серьезные сомнения может посеять, например, известный факт [32] несовершенства природных пирротиновых фаз ("гексагональные пирротины"), которые, по данным электронной микроскопии высокого разрешения, часто оказываются не только химически, но и структурно гетерогенными. Времени на формирование стабильной фазы в природе, видимо, было у пирротинов достаточно, однако эксперимент доказывает: они часто характеризуются очевидной микрогетерогенностью. Поэтому предположение о равновесном характере низкотемпературной модификации nC , полученной и исследованной на синтетических пирротинах, кажется смелым. Правда, в природных пирротинах гетерогенность может возникать и в силу специфических условий их формирования. Химическая гетерогенность может, например, появиться в результате "наложенных" окислительно-восстановительных процессов как на начальных, так и на конечных стадиях образования в результате изменения параметров среды во времени или их неоднородности в пространстве. Рассмотренная модель γ -перехода основана на данных, полученных в лабораторных экспериментах с их характерным масштабом временных интервалов, и изученные *стабильные* (в этом масштабе времени) структурные разновидности не обязательно являются *равновесными* с позиций равновесной термодинамики.

Кинетика γ -превращения

Самостоятельный интерес представляет кинетика γ -превращения. Мы отложили обсуждение этого вопроса потому, что еще до анализа кинетики процесса необходимо знать главное о превращении — каковы начальное и конечное состояния кристалла, т.е. кинетику какого процесса мы собираемся анализировать. Авторы работ по динамике изменения намагниченности в пирротинах с примерным составом $Fe_{0,9}S$ по-разному понимали механизм γ -превращения, и схемы кинетического эксперимента, которые ими выбирались, были различны.

В работах [112, 146, 169] изучалась динамика изменения намагниченности в области γ -перехода в изотермических условиях. В двух работах [146, 169] исследовалось изменение со временем намагниченности после резкого понижения температуры пирротина, имевшего в исходном состоянии высокотемпературную сверхструктуру с большим ферримагнитным моментом (см. рис. 57, а, в). В работе [112], напротив, в исходном состоянии пирротин имел низкотемпературную структурную модификацию (о длительной двухступенчатой процедуре ее приготовления мы уже упоминали). Намагниченность измерялась после каждого из нескольких последовательных подъемов температуры (рис. 59). После скачкообразного повышения температуры авторы измеряли намагниченность образца до тех пор, пока она не переставала заметно изменяться, и считали получаемое состояние стабильным для кристалла при заданной температуре. В последующем цикле кинетического эксперимента это состояние было исходным, и изучалась динамика его перехода в состояние, стабильное, как полагали авторы, при следующей выбранной температуре. Как видим,

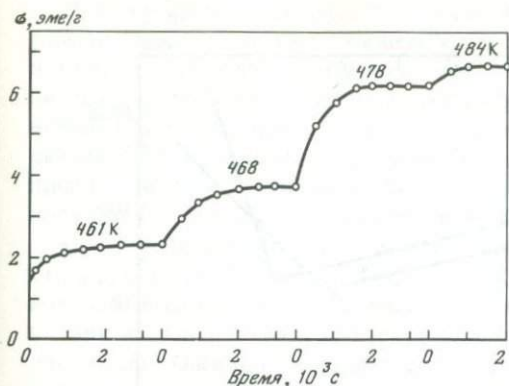


Рис. 59. Изменение намагниченности пирротина $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$ при ступенчатом повышении температуры [169]

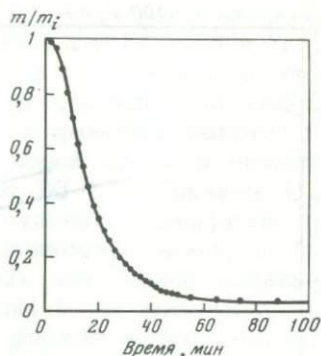


Рис. 60. Изменение со временем намагниченности пирротина $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$ при температуре 438 К после резкого охлаждения от 513 К [146]

такое представление о механизме γ -перехода принципиально отличается от изложенной выше простой концепции, которая предполагает лишь два стабильных сверхструктурных состояния кристалла $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$, а все другие возможные состояния считает метастабильными и относит к промежуточным двухфазным (содержащим области с различной структурой). Эти промежуточные состояния могут оказаться относительно устойчивыми из-за кинетического торможения процесса упорядочения катионных структурных вакансий в кристалле.

Схема кинетических экспериментов, принятая в работах [146, 169], несомненно, более предпочтительна. Тождественное исходное состояние кристалла для нескольких экспериментов легче сформировать при более высоких температурах, а это требование к кинетическому эксперименту — одно из самых существенных. Кроме того, в таком эксперименте можно надеяться на то, что и конечным состоянием кристалла будет одно и то же состояние, по крайней мере при достаточно большой выдержке. Таким образом, при такой постановке эксперимента зависимость параметров кинетики действительно может быть отнесена к различию в температуре, при которой происходит превращение, а не к разнице в конечных и начальных состояниях кристалла, между которыми осуществляется переход.

В работе [146] приведен типичный (рис. 60) пример временной зависимости намагниченности при 438 К после резкого охлаждения от 513 К. Зависимость аппроксимировалась в работе функцией вида $m = m_f + (m_i - m_f)e^{-kt}$. Можно сомневаться в полной адекватности этой аппроксимации эксперименту, но для оценки скорости превращения параметр k , определяемый при такой формальной процедуре, оказывается полезным и удобным. Авторы привели (рис. 61) результаты нескольких кинетических экспериментов, используя традиционную в кинетических работах координату $\ln[(m_i - m_f)/(m - m_f)]$. Здесь m_i и m_f — намагниченность в начальном и конечном состояниях. Спрямление кинетических кривых

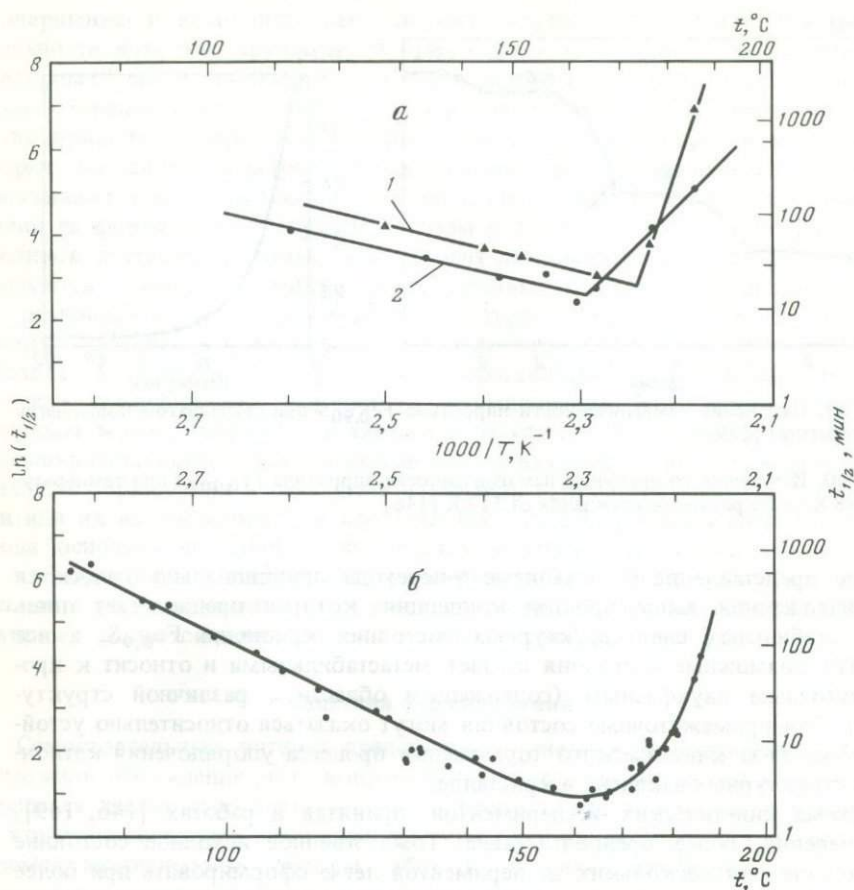


Рис. 61. Результаты кинетических экспериментов
 а – $Fe_{0,90}S$ (1) [112] и $Fe_{0,909}S$ (2) [146]; б – $Fe_{0,908}S$ [169]

в логарифмической шкале убеждает в том, что это превращение является термически активируемым процессом.

В главе 4 мы уже встречались с процессом в пирротинах, лимитируемым катионной диффузией. Правда, в том случае была предложена обоснованная модель конкретного диффузионного процесса, а использованная аппроксимирующая функция давала несколько большие возможности для анализа механизма превращения. Конечное и начальное состояния, между которыми развивался процесс, были более очевидными, предварительно прямыми экспериментами был установлен и механизм — катионная диффузия в поле градиента химического потенциала. В данном случае в области γ -превращения не очевиден стимул превращения, о модели процесса говорить не приходится, ясно только, что и здесь кинетика превращения определяется диффузионной подвижностью катионов в структуре пирротина. Не случайно поэтому оказываются близкими оценки энергии активации диффузии, полученные в обоих случаях в рамках теории абсолютных скоростей реакций.

Наклон прямых на рис. 61,а позволил авторам [146] определить параметр k для различных температур, и по его температурной зависимости в области "низких" температур они получили для $Fe_{0,909}S$ и $Fe_{0,90}S$ энергию активации катионной диффузии 66 и 88 кДж/моль соответственно. Напомним, что в [36] была получена энергия активации диффузии, равная 53,5 кДж/моль (12,8 ккал/моль). Для сравнения приведем и величину энергии активации самодиффузии ионов железа в пирротине, полученную методом радиоактивной метки: 80–115 кДж/моль [122].

При приближении к области промежуточных температур (для $Fe_{0,909}S$ в [146] — при $T = 453–473$ К), где авторы отмечали сосуществование высоко- и низкотемпературной фаз, наблюдается особенность в зависимости "константы скорости реакции k " от температуры (см. рис. 61,а). Очевидно, процесс существенно различен в двух температурных интервалах — ниже и выше 435 К. Наклон зависимости параметра k от обратной температуры меняет знак при $T \approx 435$ К. При $T > 435$ К более высокой температуре отвечает меньшая скорость превращения.

Такая закономерность уже отмечалась в гл. 4, где такому аномальному участку кривой скорости процесса (ретроградная кинетика) в твердофазных реакциях давалось объяснение. На таких участках термодинамический стимул процесса более чувствителен к температуре, чем физический механизм, обеспечивающий его реализацию. В обоих рассмотренных случаях движение к равновесию обеспечивается катионной диффузией. Поэтому и оказывается близким основной параметр формальной кинетической модели — "аррениусовский" фактор, который с известной степенью условности можно принять за энергию активации диффузии катионов в твердой фазе. К сожалению, в работе [146] совсем не рассматривался вопрос о геометрической модели диффузионной задачи, как это было сделано в [36], и результаты этого довольно тщательного эксперимента оказались использованными далеко не полностью.

В работе [169], где, как и в [146], рассматривалась кинетика "распада ферритмагнитной компоненты", приведена энергия активации диффузии ионов железа в пирротине, равная 100 кДж/моль. Эта оценка была получена по наклону кривой в низкотемпературной области (см. рис. 61,б). И на их зависимости "скорости реакции" от температуры есть участок ретроградной кинетики — при $T > 435$ К. Авторы объясняют его возрастающим вкладом обратного превращения антиферромагнитной сверхструктуры в ферритмагнитную. Это характерный подход к анализу кинетики процессов в рамках теории формальной макрокинетики. Однако в данном случае есть, видимо, смысл рассматривать превращение более конкретно, если стремиться понять хотя бы взаимосвязь между типом сверхструктур и термодинамикой равновесных отношений в системе. В противном случае приходится ограничиться малообязывающим заключением о диффузионном характере превращения и оценкой величины энергии активации диффузии, сохраняющей смысл формального аррениусовского параметра процесса.

В целом изучение кинетики γ -превращения существенно продвинуло понимание природы этого твердофазового перехода, и теперь становятся более понятными результаты ранних работ по магнитной γ -аномалии в пирротинах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Попытаемся подвести главные итоги изучения пирротинов и определить наиболее интересные вопросы, выявленные в результате предпринятого обзора данных и их критического анализа. Мы стремились сформулировать очевидные на сегодняшний день свойства пирротинов как представителей системы Fe—S, определить их структурные разновидности (констатирующая часть, гл. 1 и 2) и взаимоотношения между ними, предопределяемые термодинамикой системы, о которой нам известно мало, но которая, как мы верим, действительно определяет низкотемпературные межфазовые отношения, фиксируемые в природных сульфидных ассоциациях.

Включив в анализ аппарат "геометрической термодинамики", мы поставили себя перед необходимостью отвечать на целый ряд острых вопросов, опускаемых в работах экспериментаторов. Не располагая всеми необходимыми данными (ситуация вполне обычная) и сознавая степень риска, мы предложили (гл. 4,5) использовать принципиальную термодинамическую модель твердофазовой системы для объяснения механизма превращений в типичной области фазовой диаграммы, для качественной оценки кинетических параметров процессов. В этой части книги, как мы видим, велика степень условности — термодинамические функции фаз неизвестны, можно сомневаться, будут ли они определены, да и справедливы ли концепции термодинамики для твердофазовых систем в бытующем сегодня виде, строго говоря, не доказано.

Однако принятый подход мы считаем оправданным хотя бы потому, что в его рамках можно яснее сформулировать вопросы (и, более того, они возникают сами), вскрыть многочисленные недомолвки, мешающие понять ошибки и недоразумения.

Например, вопрос об определяющем факторе поведения отдельной фазы или ассоциации фаз — кинетическом или термодинамическом — в конкретной области фазовой диаграммы. Какую принципиальную роль может играть вид метастабильной фазовой диаграммы? Сегодня необходимы конкретные примеры, точно поставленные эксперименты, ориентированные на выявление чисто кинетических последствий в превращениях с участием твердых фаз и принципиальных термодинамических стимулов этих процессов.

Системы Fe—S как удобная модель уже дала некоторые примеры таких акцентированных исследований (например, гл. 4, где приведены примеры управляемого моделирования процессов распада с двумя различными механизмами).

Конечно, полученные результаты — только первые попытки такого рода здесь, видимо, неизбежны и ошибки в интерпретации данных, и условности предложенных моделей.

К вопросам, которые кажутся сегодня наиболее интересными, для системы Fe—S (в области относительно низких температур), можно отнести следующие: определены равновесные ("химические", но не структурные) фазовые отношения, основные структурные разновидности пирротинов — стабильные и метастабильные; получены надежные оценки параметров кинетики твердофазовых химических превращений; установлен их механизм для одной области фазовой диаграммы; определена роль диффузионных процессов в химических превращениях в пирротинах.

Среди остающихся неясными отметим три наиболее интересных вопроса. Физическая природа превращения в $Fe_{0,9}S$, наблюдаемого как будто в однофазной области равновесной фазовой диаграммы ($\sim 200^\circ C$), остается неясной. Классический ли это пример полиптипии (упорядочение без изменения локального состава) или последствия фазового расслоения в субатомном масштабе? Если второе, то почему это расслоение происходит в химически гомогенной области фазовой диаграммы, каков физический стимул этого расслоения?

Очень интересен вопрос о виде равновесной фазовой диаграммы вблизи троилита. Не модель ли это ситуации, когда равновесные отношения в принципе нельзя реализовать исходя из неравновесной фазы или ассоциации фаз из-за недостаточного при данной температуре ($\sim 150\text{--}190^\circ C$) термодинамического стимула? А ведь при более низких температурах химические реакции в близких по составу пирротинах идут буквально "на глазах". И почему стабильная как будто фаза постоянного состава FeS не сохраняется в температурном интервале ($\sim 60\text{--}100^\circ C$), где в сочетании с второй фазой прекрасно сосуществует как равновесная?

Наконец, каков ближний порядок в многочисленных сверхструктурных "промежуточных пирротинах"? Не дает ли его решение инструмента для реконструкции условий формирования природных систем, что могло бы оказаться полезным для решения проблем рудогенеза.

И конечно, не исчерпаны еще богатые возможности, которые дает система Fe—S как удобнейшая физическая модель для экспериментального изучения общих принципиальных кинетических закономерностей превращений в различного типа областях фазовой диаграммы, в том числе в условиях контролируемого режима летучего — серы.

СПРАВОЧНЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО МЕТОДАМ СИНТЕЗА ПИРРОТИНОВ

Поликристаллический $Fe_{1-x}S$ обычно получают путем сухого синтеза из элементов по реакции $Fe + S(r) \rightarrow 2Fe_{1-x}S$. Синтез выполняют в кварцевых ампулах, откачанных до давления $10^{-1} - 10^{-3}$ Торр. Температура синтеза, как правило, не выше $1000^\circ C$. Время, необходимое для завершения реакций и установления равновесия, определяют опытным путем, оно зависит от температуры синтеза, величины суммарной навески, степени дисперсности компонентов и других факторов. При достижении равновесия в системе состав полученного в результате реакции сульфида определяется количеством первоначально загруженных компонентов — железа и серы. В качестве исходных обычно используют химически чистое железо в виде проволоки или опилок (предварительно прокаленных в токе водорода) и элементарную серу, подвергнутую дистилляционной очистке. В ранних работах, посвященных изучению структуры и свойств пирротиновых кристаллов [83, 145], вместо металлического железа в качестве одного из исходных компонентов использован сульфид железа ($\sim FeS$).

В работе [83] исходный стехиометрический сульфид железа получали методом расплавления заданных навесок Fe и S в высокочастотной камере в атмосфере аргона. Весь ряд пирротинов $Fe_{1-x}S$ ($0 < x < 0,15$) синтезировали в откачанных кварцевых ампулах из выплавленного FeS и соответствующего излишка серы. Синтез выполняли при $1000^\circ C$ с последующей гомогенизацией при $650^\circ C$.

В работе [145] исходную навеску FeS весом около 50 г приготавливали в откачанной кварцевой ампуле. Металлическое железо брали в форме железной проволоки (99,5% Fe), а серу — с избытком (0,1%) по сравнению с необходимым для получения стехиометрического FeS. Ампулу откачивали до давления около 0,5 Торр, далее серу, имевшуюся в ампуле, нагревали до кипения, и ампулу отпаивали. После этого ампулу в течение 10 дней выдерживали при $563 \pm 12^\circ C$. Такого времени оказывалось достаточно для полного завершения реакции образования сульфида железа. Полученный пирротин измельчали и повторно нагревали в откачанной кварцевой ампуле вместе с чистой железной проволокой для удаления из сульфида излишка серы. После каждого нагрева проволоку заменяли на новую, и ампулу заново откачивали. Повторный нагрев выполняли до тех пор, пока на проволоке, доставаемой из ампулы, не отсутствовали следы сульфида железа. При удалении излишков серы каждый повторный нагрев приводил к постоянной гомогенизации продукта. Автор полагал, что в результате такой процедуры удастся получить наиболее обогащенный железом сульфид железа пирротинового ряда.

Весь ряд пирротинов $Fe_{1-x}S$ ($0 < x < 0,15$) приготавливали в откачанных кварцевых ампулах из полученного FeS и заданного излишка серы. Синтез проводили при $563 \pm 12^\circ C$ в течение 10 сут. После охлаждения полученные сульфиды подвергали трехкратной гомогенизации при той же температуре с интенсивным перетиранием и перемешиванием перед каждой процедурой гомогенизации.

В работах [86--88] сульфиды железа во всем интервале их существования синтезировали в откачанных кварцевых ампулах из элементов при температуре $1000^\circ C$ в течение 24 ч. Поскольку образцы предназначались для исследования физических свойств, навески компонентов выполняли с особой тщательностью. Полнота прохождения реакции синтеза фиксировалась по отсутствию конденсации серы на

Рис. 62. Схема установки для синтеза пирротинов

специально охлаждавшемся во время реакции конце кварцевой ампулы. Гомогенизацию проводили после предварительного перетира в откачанной кварцевой ампуле при 1000°C в течение 24 ч. Единственным критерием, позволявшим судить об однородности состава пирротина, служила острота фазовых превращений в них [145].

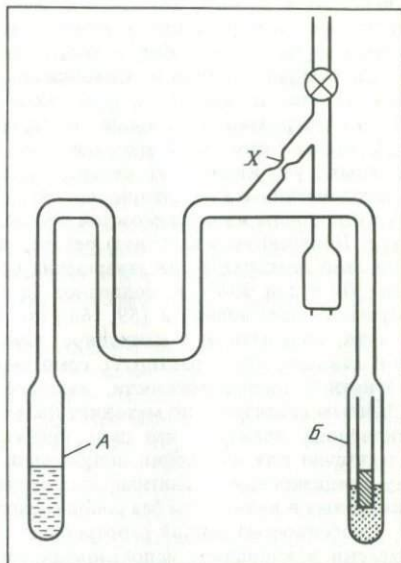
В работе [80] методика сухого синтеза из элементов была несколько изменена. После выдержки в откачанной кварцевой ампуле при 1000°C в течение 24 ч образцы Fe_{1-x}S медленно охлаждали с печью. Полученные образцы тонко истирали и гомогенизировали при 290°C в течение 40 дней, затем проводили закалку ампул в холодной воде. Вес каждого полученного образца составлял около 1 г. Изложенная методика, по-видимому, гарантирует получение гомогенных пирротинов во всей области их существования.

Впервые связь между составом пирротина, определенным по загрузке, и положением наиболее интенсивного отражения на порошковой рентгенограмме Fe_{1-x}S дана в работе [2]. Особенностью методики, применявшейся для синтеза в данной работе, было уменьшение до минимума свободного пространства внутри ампулы путем его заполнения хорошо подогнанными по диаметру стержнями из кварцевого стекла. Синтез пирротиновых навесок (несколько граммов каждая) был осуществлен во всей области составов существования пирротина при $800, 600, 400^{\circ}\text{C}$ (время выдержки не указано) с последующим резким охлаждением в воде. Связь между величинами параметров элементарной ячейки Fe_{1-x}S и составом синтетического продукта, рассчитанным по относительным количествам Fe и S, загруженным в ампулу, получена в работе [73]. В этих опытах навески пирротинов составляли 100 мг. Для синтеза и гомогенизации продукта оказывалась достаточной выдержка исходной шихты Fe + S при 700°C в течение 24 ч. Дисперсность шихты в работе не указана.

При использовании сульфидов железа, полученных сухим синтезом из элементов, для изучения их магнитных свойств особое значение приобретает борьба даже с минимальным "загрязнением" продукта кислородом. В работах [59, 164] подробно изложены методические особенности способа получения сульфидов железа, свободных от кислорода. На рис. 62 схематически показано устройство для приготовления сульфидов железа, свободных от следов кислорода.

Сублимированная по вакуумной методике сера высокой чистоты и свежеприготовленные опилки железа высокой чистоты (99,999%) помещают в кварцевые отрезки А и Б соответственно. В отрезке Б имеется кварцевый капилляр с внутренним диаметром около 2 мм, который содержит около 30 мг свежеприготовленных измельченных железных опилок.

Процедура приготовления начинается с очистки серы от адсорбированного в ней кислорода. Для этого U-образную часть трубки охлаждают жидким азотом, а отрезок с серой разогревают до температуры, на $\sim 10^{\circ}\text{C}$ превышающей $T_{\text{пл}}$ серы в вакууме. После охлаждения серы и нагрева U-образной трубки до комнатной температуры все устройство откачивают до давления 10^{-6} Торр. Затем проводят очистку железных опилок от адсорбированного кислорода. Для этого трубку заполняют очищенным газообразным водородом, а отрезок, содержащий опилки железа, в течение нескольких часов выдерживают при температуре около 700°C . После охлаждения отрезка до 300°C трубку вновь откачивают до давления 10^{-6} Торр и заполняют очищенным водородом. Процесс очистки повторяют трижды, после чего откачанную трубку



оттаивают в точке *X*. По мнению авторов, одновременно с очисткой опилок железа от следов кислорода предложенный метод позволяет проводить очистку внутренних стенок трубки от адсорбированного кислорода.

Следующим этапом приготовления пирротина была перегонка серы из отростка *A* в отросток *B*. Для этого отросток *B* помещают в жидкий азот, а оставшуюся часть трубки нагревают чуть выше температуры кипения серы. После того как вся сера соберется в отростке *B*, его оттаивают, а полученную ампулу помещают в откачанную и запаянную кварцевую реторту, содержащую малое количество предварительно приготовленного FeS . Авторы считают, что этим удастся избежать загрязнения пирротина кислородом из-за возможной проницаемости кварца для O_2 при высокой температуре. Полученную кварцевую реторту медленно нагревают до 450°C и выдерживают при этой температуре до завершения реакции. Далее проводят гомогенизацию в течение 100 ч при 900°C и медленное (в течение 24 ч) охлаждение. Суммарная навеска образцов, полученных в [59, 164] по данной методике, составляла 1 г. Состав пирротина, полученного в капилляре, точно соответствовал составу пирротина в остальной навеске, что гарантирует однородность сульфида по всему объему. Измерения магнитной восприимчивости, выполненные авторами на образцах, изготовленных обычным синтезом и по методике получения сульфидов железа, не содержащих следов кислорода, показали, что даже кратковременного контакта с кислородом воздуха достаточно для изменения получаемых значений магнитной восприимчивости. Поэтому прецизионные магнитные измерения в работах [11, 13] проводили в образцах, запаянных в капилляры без соприкосновения с атмосферой.

Особенностью данной работы было то, что авторы в некоторых опытах в качестве навески в капилляре использовали изотоп $^{57}\text{Fe}^1$. Для мёссбауэровских измерений брали малую навеску из капилляра, а для исследований другими физическими методами использовали остальную навеску, не обогащенную изотопом ^{57}Fe .

Некоторая модификация данной методики позволяет выращивать небольшие (до 1 мм) совершенные монокристаллы пирротинов без следов кислорода, вполне приемлемые для электрических и магнитных измерений [59]. Для этого в отросток с серой необходимо добавить небольшое количество FeI_2 . При этом длина отростка *B* должна быть увеличена до ~ 15 см. Процедура приготовления изложена выше. Для перегонки серы и FeI_2 в отросток *B* трубку нагревают до 650°C , а отросток *B* опускают в жидкий азот. После оттайки ампулу помещают в печь с двумя зонами, одна из которых поддерживается при 700, а другая — при 900°C . Подробности применения метода химических транспортных реакций через газовую фазу для выращивания монокристаллов изложены в [45].

Иодидные методы транспортных реакций через газовую фазу требуют применения высоких температур и больших температурных перепадов между зонами. В то же время необходимая скорость образования и роста сульфидов в гидротермальных условиях может быть достигнута при значительно более низких параметрах. В этих условиях вполне достаточны температуры не выше 500°C , а перепады температуры между горячей и холодной зонами не должны превышать $10\text{--}20^\circ\text{C}$. Гидротермальные транспортные реакции обычно выполняются в автоклавах, выдерживающих давление в несколько тысяч атмосфер.

В работе [14] таким способом получены монокристаллы пирротинов в форме гексагональных пластинок шириной около 1 см и толщиной до 50 мкм. Кристаллы выращены в титановом автоклаве в водном 5%-ном растворе NH_4Cl , в который добавляли рассчитанное количество HCl и Na_2S . В качестве исходных веществ в разных опытах использовали элементарное железо, мономинеральные фракции природных пирротинов, пирит. Кристаллы антиферромагнитного гексагонального пирротина получаются при температуре в зоне роста около 400°C при невысоком окислительном потенциале среды. Повышая окислительный потенциал раствора путем добавления в него KClO_3 , можно изменить состав получаемого сульфида в сторону большего содержания серы. Например, при добавлении в автоклав около 1 вес.% KClO_3 в растворе растут кристаллы моноклинического пирротина. Поля стабильности пирротиновых фаз при различных окислительно-восстановительных потенциалах раствора приведе-

¹ В естественной смеси изотопов железа содержится 2,2% ^{57}Fe , являющегося мёссбауэровским изотопом. Синтез сульфидов железа с большим содержанием ^{57}Fe позволяет существенно упростить и ускорить мёссбауэровские измерения.

ны в [7]. Метод температурно-градиентного транспортного роста широко применяется для синтеза сульфидных минералов в [39, 41, 103, 149, 154].

Упрощенная методика гидротермального синтеза в стационарных условиях (без температурного градиента) не позволяет выращивать пирротиновые кристаллы больших размеров, однако при массовом синтезе вследствие упрощения технологии она более предпочтительна. В этом случае синтез можно проводить при весьма невысоких температурах. Так, в работе [160] троилит, гексагональный пирротин и некоторые другие сульфиды железа получены в результате окисления чистых пластин железа размером $30 \times 45 \times 3$ мм в водном растворе H_2S при $50^\circ C$. Состав получаемого сульфида железа определялся величиной pH раствора, которая регулировалась относительным содержанием в смеси H_2SO_4 и $NaOH$. Время синтеза 15 сут. За этот период пирротиновые кристаллы достигали размеров в несколько десятков микрометров. Троилит и пирротиновые фазы близкого состава образовывались преимущественно в кислой среде.

В работе [16] рассмотрены условия гидротермального изотермического синтеза в температурном интервале $150-300^\circ C$. Опыты проводили в открытых пробирках в титановых автоклавах. Реакция протекала в водном растворе NH_4Cl , в который добавляли необходимое количество $FeCl_3$ или $FeCl_2$. При нагреве автоклава рабочий раствор насыщался газообразным H_2S за счет разложения определенного количества гипосульфита или Al_2S_3 , помещенных в автоклав, что, в свою очередь, приводило к осаждению сульфида железа. Оказалось, что равновесие в системе при $150^\circ C$ достигается за период около 1,5 лет, при $200^\circ C$ — за 1,5–2 месяца, а при $\sim 300^\circ C$ — за 1 неделю. В работе [3], в которой синтез проводился в автоклавах в запаянных золотых ампулах, время достижения равновесия составило при $300^\circ C$ — 60 сут, при $400^\circ C$ — 30 сут. При этом общий вес навески составлял 70–80 мг, а объем ампулы ~ 1 см³. Синтез осуществлялся из элементов Fe и S в 5%-ном растворе NH_4Cl .

В работах [155, 156] для исследования фазовых отношений в пирротиновой области системы Fe–S при низких температурах ($< 300^\circ C$) использован гидротермальный метод. Реакция проводилась в запаянных кварцевых ампулах с внутренним объемом около 8 см³. В каждую ампулу помещали 3–4 мл водного раствора Na_2S выбранной концентрации и около 200 мг сульфида железа определенного состава, предварительно приготовленного сухим способом. Исследования показали, что равновесие в области пирротин-троилитового сольвуса достигалось за 3 дня при $128^\circ C$ и за 24 дня при $60^\circ C$.

Изучение поликристаллических пирротинов, полученных сухим и гидротермальным синтезом, позволило выявить основные черты диаграммы состояния системы Fe–S и изучить некоторые физические свойства пирротинов. Однако часто для исследований необходимыми совершенными монокристаллы, поэтому в ряде работ уделено внимание получению крупных монокристаллов сульфидов железа различного состава.

Впервые крупные монокристаллы сульфидов железа получены японскими исследователями методом Бриджмена [89, 90, 123]. Монокристаллы выращивали путем перекристаллизационного роста из пирротиновой шихты нужного состава, полученной предварительно сухим синтезом из элементов. Шихту загружали в откачанные толсто-стенные кварцевые ампулы и помещали в печь с силитовым нагревателем, в которой в зоне максимального нагрева развивалась температура около $1200^\circ C$. Ампулу с шихтой со скоростью 5 мм/ч опускали через горячую зону печи.

Полученные монокристаллы достигали 10 мм в диаметре и нескольких сантиметров в длину. Они отличались высокой гомогенностью и были использованы авторами для изучения физических свойств пирротинов в широком интервале температур и составов. На них исследовалась магнитная структура пирротинов, была обнаружена анизотропия их магнитных и электрических свойств. Однако температура α -аномалии [174], найденная в экспериментах с монокристаллами состава, близкого к стехиометрическому FeS, оказалось существенно более низкой, чем в работах, проведенных на стехиометрических поликристаллических пирротинах. Более того, монокристаллы FeS, описанные в [89, 90, 123], не обнаруживали магнитного превращения, наблюдавшегося на порошковых образцах. Эти противоречия в результатах заставили авторов работы [159] усомниться в стехиометричности наиболее железистых монокристаллов $Fe_{1-x}S$, рассмотренных в работах [89, 90, 123].

На рис. 1 была приведена часть диаграммы состояния системы Fe–S вблизи ее моносulfидной области [44]. Точка с составом конгруэнтного плавления не соот-

ветствует стехиометрическому соединению FeS , а смещена в сторону большего обогащения твердого раствора Fe_{1-x}S серой ($\sim \text{Fe}_{0,923}\text{S}$). Вследствие этого перекристаллизационный рост сульфидов железа с исходной конфигурационной точкой внутри интервала гомогенности моносульфида Fe_{1-x}S в температурной области $\sim 1200^\circ\text{C}$ может приводить к негомогенности образца, а при быстром прохождении линии солидуса моносульфида — к смещению исходной конфигурационной точки в сторону большего содержания серы в сульфиде (за счет выпадения α -железа из раствора). В то же время при выборе конфигурационной точки за пределами области гомогенности моносульфида может быть получен пирротин, близкий по составу к стехиометрическому FeS . Это достигается медленным охлаждением равновесной двухфазной ассоциации Fe_{1-x}S + жидкая фаза железистого состава до температуры полного исчезновения жидкой фазы, достигшей эвтектического состава (988°C).

В работе [159] для получения стехиометрических монокристаллов FeS использовали навески из элементов, содержащие от 51,5 до 54 ат. % Fe. Поликристаллические сульфиды получали в запаянных кварцевых ампулах при 900°C в течение 24 ч. Исходный сульфид перетирали и засыпали в графитовый тигель в форме опрокинутого конуса высотой 65 мм и диаметром 15 мм. Тигель помещали в индукционную вакуумную печь, дно которой контактировало с холодной керамической пластинкой, служившей для отвода тепла. Температуру образца определяли с помощью оптического пирометра.

После предварительного нагрева печь заполняли аргоном до давления ~ 700 Торр. Навеску исходного сульфида медленно нагревали до $T = T_{\text{пл}} + 10^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч до полного расплавления образца. Затем за счет уменьшения напряжения, питающего печь, температуру тигля медленно понижали со скоростью 15–30 град/ч. Градиент температуры, развивавшийся в районе дна тигля, составлял 20 град/см [159]. Состав полученных монокристаллов определяли методом атомной абсорбции [49].

Используя расплав исходного сульфида, содержавшего 51,5–52 ат. % Fe, авторы работы [159] получили сильнотрещиноватые кристаллы длиной более 20 мм. Величина монокристаллов обычно не превышала 3–5 мм. Представляет интерес зависимость состава сульфида железа от расстояния до дна тигля. Состав пирротина, взятого в самой нижней части слитка, расположенной на дне тигля, близок к $\text{Fe}_{0,98}\text{S}$. По мере удаления от дна пирротин постепенно обогащался железом и на расстоянии 7 мм от дна становился стехиометрическим (с точностью до погрешности в определении состава). Далее пирротин оставался стехиометрическим на всей длине слитка. Металлографическое наблюдение зоны со стехиометрическим сульфидом железа показало наличие эвтектического фазового состава слитка, в котором присутствовали круглые частицы Fe. Как полагают авторы, пирротин, наиболее близкий по составу к стехиометрическому, был получен при охлаждении расплава навески с исходным содержанием 53 ат. % Fe.

В работах [78, 79, 95] монокристаллы Fe_{1-x}S выращивали методом Бриджмена. Исходные пирротины Fe_{1-x}S синтезировали сухим способом в интервале составов $0 < x < 0,07$ при $t = 800^\circ\text{C}$. Полученные пирротины помещали в кварцевые ампулы конической формы, запаивали и подвешивали в вертикальную трубчатую печь с максимальной температурой около 1200°C . Из горячей зоны печи ампулу опускали со скоростью ~ 6 мм/ч. После затвердения проводили гомогенизацию в течение 8–14 дней при 600 – 800°C . Для получения монокристаллов Fe_7S_8 проводили газодиффузионный отжиг в вакууме предварительно вырезанных ориентированных пластинок $\text{Fe}_{0,93}\text{S}$ с рассчитанным количеством FeS_2 при 700°C . После достижения равновесия полученные монокристаллические пластинки Fe_7S_8 повторно отжигали при 250°C для перехода высокотемпературной (типа NiAs) структуры в моноклинную с упорядочением вакансий. Состав полученных монокристаллов определяли методом Арнольда.

С использованием метода Бриджмена получены (синтез осуществлен в ИФТТ АН СССР М.П. Кулаковым) монокристаллы сульфидов железа, исследовавшиеся в работах [11, 36, 132, 134]. Были выращены монокристаллы с составами $\text{Fe}_{0,933}\text{S}$ и $\text{Fe}_{0,984}\text{S}$ и практически стехиометрический образец FeS . Суммарные навески, использованные при синтезе, составляли 20 г. Сульфиды железа приготавливали из элементов Fe и S, предварительно измельченных, перемешанных и засыпанных в открытую кварцевую пробирку с дном в форме конуса. Угол раствора конуса 20° . Внутренний диаметр пробирки 10 мм, толщина стенки 1, длина 100 мм. Пробирку

помещали в центре откачанной реторты и крепили на кварцевых растяжках. Реторты изготавливали из кварцевой трубки с толщиной стенки 2 мм и наружным диаметром 30 мм. Длина реторты 300 мм. Реторту подвешивали на нити из высокотемпературного сплава в верхней части вертикальной градиентной печи и в течение 3 ч равномерно нагревали до 350°C . При этой температуре реторту выдерживали в течение 3 ч до окончания реакции. Далее в течение 4 ч печь выводили на режим с температурой в зоне максимального разогрева около 1200°C и реторту выдерживали при этой температуре в течение 3 ч для гомогенизации образца. В стационарном режиме градиент температуры в печи составлял примерно 1 град/мин. При длине печи 500 мм наиболее горячая зона располагалась в 150 мм от ее верха.

После гомогенизации реторту с навеской равномерно опускали в печи со скоростью 2 мм/ч в течение 100 ч. За это время реторта проходила 20 см и достигала дна печи. После этого печь отключали, и в течение 4 ч образец вместе с печью остывал до $T_{\text{отж}} = 500^{\circ}\text{C}$. При этой температуре образец отжигали в течение 2 сут. После отжига образец вместе с печью остывал до комнатной температуры в течение 6 ч. Полученные монокристаллические образцы были однородны по составу и имели размеры: диаметр 10 мм, длину 20–30 мм. Поверхность полученных образцов была покрыта трещинами. Величина монокристаллов не превышала 6–8 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Амелинкс С., Ван Ландьюн Дж.* Эффекты контраста от плоских межфазных границ // *Электронная микроскопия минералов.* М.: Мир, 1979. С. 76–115.
2. *Арнольд Р.Г.* Равновесные отношения между пирротином и пиритом при температурах 325–743°С // *Проблемы эндогенных месторождений.* М.: Мир, 1966. Вып. 3. С. 132–159.
3. *Безмен Н.П.* Пирротин и его равновесия: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Черногоровка: ИЗМ АН СССР, 1974. 199 с.
4. *Безмен Н.И., Егоров В.К., Новиков Г.В.* и др. Исследование характера распределения вакансий в гексагональных пирротинах // *Очерки физико-химической петрологии.* М.: Наука, 1975. Вып. 5. С. 5–8.
5. *Бист О. ван дер, Томас Ж.* Основы электронной микроскопии // *Электронная микроскопия в минералогии.* М.: Мир, 1979. С. 27–59.
6. *Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 575 с.
7. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
8. *Гречишкин В.С., Айнбиндер Н.Е.* Ядерный спиновый резонанс // *УФН.* 1963. 30, вып. 4. С. 597–637.
9. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
10. *Дриц В.А.* Структурное исследование минералов методами микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. М.: Наука, 1981. 240 с.
11. *Егоров В.К.* Особенности структуры и магнитных свойств пирротинов, фазовые отношения в системе Fe–S: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черногоровка: ИЭМ АН СССР, 1981. 172 с.
12. *Егоров В.К., Новиков Г.В., Вологова О.А., Соколов Ю.А.* Эффекты второго порядка в квадрупольном взаимодействии в кубаните (CuFe_2S_3) и троилите (FeS) // *Всесоюз. совещ. по рентгенографии минерал. сырья:* Тез. докл. Казань, 1983. С. 252.
13. *Егоров В.К., Новиков Г.В., Сипавина Л.В., Одинец Г.Ю.* Исследование природных пирротинов методами ЯГР и порошковой дифрактометрии // *Материалы X Всесоюз. совещ. по эксперим.* и тех. минералогии и петрологии. Киев: Наук. думка, 1981. С. 172–181.
14. *Иорникова Н.Ю.* Гидротермальный синтез в хлоридных системах. М.: Наука, 1975. 223 с.
15. *Каули Дж.М., Ииджима С.* Прямое изображение кристаллических структур // *Электронная микроскопия минералов.* М.: Мир, 1979. С. 126–138.
16. *Козеренко С.В.* Фазовые взаимоотношения и состав сульфидов железа: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1972. 187 с.
17. *Коллонг Р.* Нестехиометрия. М.: Мир, 1974. 287 с.
18. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. I. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978. 806 с.
19. *Куалеруд Г., Йодер Х.* Стабильные соотношения пирита в системе Fe–S // *Проблемы эндогенных месторождений.* М.: Мир, 1966. Вып. 3. С. 71–131.
20. *Лютгеринг К.Ф.* О ферримагнетизме некоторых сульфидов и окислов // *УФН.* 1958. 16, вып. 2. С. 247–300.
21. *Мартин Дж., Дозрти Р.* Стабильность микроструктуры металлических систем. М.: Атомиздат, 1978. 280 с.
22. *Мёссбауэровская спектроскопия:* Необычные применения метода / Под ред. У. Гонзера; Пер. с англ.; под ред. В.И. Гольданского и Р.Н. Кузьмина. М.: Мир, 1983. 244 с.
23. *Наказава Х., Моримото Н., Ватанабе Н.* Прямое наблюдение вакансий Fe в политипах пирротина // *Электронная микроскопия минералов.* М.: Мир, 1979. С. 296–301.
24. *Новиков Г.В., Соколов Ю.А., Сипавина Л.В.* Температурная зависимость параметров элементарной ячейки пирротинов Fe_{1-x}S // *Геохимия.* 1982. № 8. С. 1189–1194.
25. *Новиков Г.В., Егоров В.К., Попов В.И., Безмен Н.И.* Исследование магнитного превращения в высокотемпературном гексагональном сульфиде железа методом ЯГР // *Там же.* 1975. № 7. С. 1107–1111.
26. *Новиков Г.В., Альбер С.И., Рубцов В.А.* и др. Прямое исследование упорядочения вакансий в высокотемпературном гексагональном пирротине // *Там же.* 1974. № 11. С. 1628–1632.
27. *Новиков Г.В., Егоров В.К., По-*

пов В.И. и др. Исследование фазовых превращений в высокожелезистых пирротинах методами ядерного гамма-резонанса и порошковой дифрактометрии // Там же. 1975. № 12. С. 1776-1785.

28. Ованесян Н.С., Трухтанов В.А., Одинец Г.Ю., Новиков Г.В. Распределение вакансий и магнитное упорядочение в сульфидах железа // ЖЭТФ. 1971. 60. С. 2222-2229.

29. Ованесян С.Н., Трухтанов В.А., Одинец Г.Ю. и др. Температурная реориентация спинов в природном пирротине $Fe_{0.88}S$ // Письма в ЖЭТФ. 1971. 13. С. 488-491.

30. Патрис А., Мак-Коннел Дж. Основные черты поведения минералов. М.: Мир, 1983. 304 с.

31. Пентакля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974. 496 с.

32. Пирс Л., Бушек П.П. Сравнение светлоскопных и темнопольных изображений пирротинных структур // Электронная микроскопия минералов. М.: Мир, 1979, С. 139-143.

33. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. 1. 419 с.; Ч. 2. 471 с.

34. Проблемы нестехиометрии / Под ред. А. Рабинау. М.: Металлургия, 1975. 304 с.

35. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 314 с.

36. Соколов Ю.А. Исследование механизма и кинетики распада пересыщенных твердых растворов методами рентгеновской дифрактометрии и мёссбауэровской спектроскопии: Дис. ... канд. физ.-мат. наук Черногоровка, 1984. 189 с.

37. Соколов Ю.А., Новиков Г.В. Разложение на компоненты мёссбауэровских спектров и рентгеновских дифрактограмм: Препр. Черногоровка, 1983. 40 с.

38. Соколов Ю.А., Пучков Н.А., Новиков Г.В. Система сбора и предварительной обработки рентгеновских данных для целей экспериментальной минералогии // VIII Всесоюз. совещ. по рентгенографии минерал. сырья. Симпоз. по фазовому анализу: Тез. докл. М., 1979. С. 20.

39. Сорокин В.И., Шорыгин В.А. Ассоциация сульфидов ряда халькозин-халькопирит-борнит-пирротин-пирит в гидротермальных условиях // Геохимия. 1963. № 6. С. 590-597.

40. Удодов Ю.Н. Экспериментальные исследования системы Fe-S в гидро-

термальных условиях: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Новосибирск, 1969. 166 с.

41. Харди Г.К., Хилл Т.Дж. Процессы выделения // Успехи физики металлов. М.: Металлургияиздат, 1958. Вып. 2. С. 285-461.

42. Химические применения мёссбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского и др. М.: Мир, 1970. 502 с.

43. Чустов К.В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. Киев: Наук. думка, 1975. 230 с.

44. Шанк Ф. Структура двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.

45. Шеффер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964. 382 с.

46. Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. М.: Металлургия, 1971. 531 с.

47. Adachi K. Magnetic anisotropy energy in nickel arsenide type crystals // J. Phys. Soc. Jap. 1961. 16, N 11. P. 2187-2207.

48. Adachi K., Sato K. Origin of magnetic anisotropy energy of Fe_3S_8 // J. Appl. Phys. 1968. 39, N 2. P. 1343-1344.

49. Ametani K., Takahashi T. Composition of single crystal of iron sulfide grown by normal freezing // Bull. Chem. Soc. Jap. 1975. 48, N 2. P. 721-722.

50. Andresen A.F. Magnetic phase transitions in stoichiometric FeS studied by means of neutron diffraction // Acta chem. scand. 1960. 14. P. 919-926.

51. Andresen A.F., Torbo P. Phase transitions in Fe_xS ($x = 0.90-1.00$) studied by neutron diffraction // Ibid. 1967. 21. P. 2841-2848.

52. Arif S.K., Bunbury D.St.P., Bowden G.J., Day R.K. Nuclear energy levels: applications to complex ^{57}Fe Mössbauer spectra // J. Phys. F: Metal Phys. 1975. 5. P. 1037-1047.

53. Arnold R.G. Range in composition and structure of natural terrestrial pyrrhotites // Canad. Miner. 1967. 9. P. 1-17.

54. Arnold R.G. Pyrrhotite phase relation below $304 \pm 6^\circ C$ at 1 atm total pressure // Econ. Geol. 1969. 64. P. 405-427.

55. Arnold R.G. Evidence for liquid immiscibility in the system $FeS-S$ // Ibid. 1971. 66. P. 1121-1130.

56. Batt A.P. Nickel distribution in hexagonal and monoclinic pyrrhotite // Canad. Miner. 1972. 11. P. 892-897.

57. Bennet C.E., Graham I., Thonber M.R. New observations on natural

pyrrhotites. Pt I. Mineralogical technique // Amer. Miner. 1972. 57. P. 445-462.

58. Bennet C.E., Graham I., Parks T.C. New observations on natural pyrrhotites. Pt II. Lamellar magnetite in monoclinic pyrrhotite // Ibid. 1972. 57. P. 1876-1880.

59. Berg C. van den, Thiel R. On the preparation of very pure Fe_xS // Ztschr. anorg. and allgem. Chem. 1969. 368. S. 107-119.

60. Berg C. van den. Phase diagram of the semiconducting uniaxial ferroelectric $Fe_{1-x}S$ // Ferroelectrics. 1972. 4. P. 117-120.

61. Berg C. van den. Model for the semiconducting uniaxial ferroelectric $Fe_{1-x}S$. Pt II // Ibid. 1972. 4. P. 195-212.

62. Bertant E.F. Contribution a l'Etude des structures laquaires la pyrrhotite // Acta crystallogr. 1953. 6, N 6. P. 553-561.

63. Bertant E.F. Structure de FeS stoechiometrique // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1956. 79. P. 276-292.

64. Biltz W., Weibke F., Ehrlich P., Meisel K. Zum System Nickel / Schwefel // Ztschr. anorg. and allgem. Chem. 1936. 228. P. 285-296.

65. Bin M., Pauthenet R. Magnetic anisotropy in pyrrhotite // J. Appl. Phys. 1963. 34. P. 1161-1162.

66. Carpenter R.A., Desborough G.A. Range in solid solution and structure of naturally occurring troilite and pyrrhotite // Amer. Miner. 1964. 49. P. 1350-1365.

67. Clark A.H. Pyrrhotite-sphalerite relations in Ylöjärvi deposit, Southwest Finland // Sum. Geol. 1964. N 10. P. 145-150.

68. Coey I.M.D., Roux-Bussion H., Brusetti R. The electronic phase transitions in FeS and NiS // J. phys. 1976. 37, N C-4. P. 1-10.

69. Corlet M. Low-iron polymorphs in the pyrrhotite group // Ztschr. Kristallogr. 1968. 126. S. 124-134.

70. Corlet M. Iron oxides and pyrrhotites from Inglukumguaq disko island, Greenland // Canad. Miner. 1977. 15. P. 540-545.

71. Evans H.T. Lunar troilite: crystallography // Science. 1970. 167. P. 621-623.

72. Fasiska E.I. Some defect structures of iron sulfide // Phys. status solidi (a). 1972. 10. P. 169-175.

73. Fleet M.E. On the lattice parameters and superstructures of pyrrhotites // Amer. Miner. 1968. 53. P. 1846-1855.

74. Fleet M.E. The superstructures of two synthetic pyrrhotites // Canad. J. Earth Sci. 1968. 5. P. 1183-1192.

75. Fleet M.E. The crystal structure of pyrrhotite (Fe_7S_8) // Acta crystallogr. B. 1971. 27. P. 1864-1867.

76. Francis C.A., Crig I.B. Pyrrhotite: The nA (or 2A, 3C) superstructure received // Amer. Miner. 1976. 61. P. 21-25.

77. Goncharov G.N., Ostanevich Yu.M., Tomilov S.V., Cher L. Mössbauer effect in the FeS_{1+x} system // Phys. status solidi. 1970. 37. P. 141-150.

78. Gosseling I.R., Townsend M.G., Tremblay R.I., Webster A.H. Mössbauer investigation of synthetic single crystal monoclinic Fe_7S_8 // Meter. Res. Bull. 1975. 10. P. 41-50.

79. Gosseling I.R., Townsend M.G., Tremblay R.I., Webster A.H. Mössbauer effect in monocystals $Fe_{1-x}S$ // J. Solid State Chem. 1976. 17. P. 43-48.

80. Grønvald F., Haraldsen H. On the phase relations of synthetic and natural pyrrhotites ($Fe_{1-x}S$) // Acta chem. scand. 1952. 6. P. 1452-1469.

81. Grønvald F., Westvum E.F., Chan C. Heat capacities and thermodynamic properties of the pyrrhotites FeS and $Fe_{0.987}S$ from 5-300 K // J. Chem. Phys. 1959. 30. P. 528-532.

82. Gupta V.P., Singh A.K., Chandra K. Mössbauer investigation on pyrrhotite // Phys. status solidi (a). 1984. 81. P. 281-292.

83. Hafner S., Kalvius G. The Mössbauer resonance of Fe^{57} in troilite (FeS) and pyrrhotite (Fe_7S_8) // Ztschr. Kristallogr. 1967. 123. S. 443-457.

84. Hafner S., Evans B., Kalvius G. Second order effects in the hyperfine field of Fe^{57} in troilite (antiferromagnetic FeS) // Solid State Commun. 1967. 5. P. 17-19.

85. Hagg G., Sucksdorff J. Die Kristallstruktur von Troilite und Magnetkies // Ztschr. phys. Chem. 1933. 22. S. 444-452.

86. Haraldsen H. Eine thermomagnatische Untersuchung der Umwandlungen in Troilit-Pyrrhotin-Gediet des Eisen-Schwefel-Systems // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1937. 231. S. 78-96.

87. Haraldsen H. Über die Eisen (II) Sulfidmischkristalle // Ibid. 1941. 246. S. 169-194.

88. Haraldsen H. Über die Hochtemperaturumwandlungen der Eisen (II) Sulfidmischkristalle // Ibid. 1941. 246. S. 195-226.

89. Hihara T. Magnetic and electrical properties of iron sulfide single crystals // J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A. 1960. 24, N 1. P. 31-53.

90. *Hirahara E., Murakami M.* Magnetic and electrical anisotropies of iron sulfide single crystals // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1958. 7. P. 281-289.
91. *Hirona T., Tsuya N.* On the origin of magnetism in iron sulfides with various sulfur contents // *Phys. Rev.* 1951. 83. P. 1063.
92. *Hirona T., Maeda S., Tsuya N.* On the λ -shaped ferrimagnetism of $\text{FeS}_{1.10}$ // *J. Phys. Soc. Jap.* 1954. 9. P. 736-739.
93. *Hirona T., Maeda S., Tsuya N.* Thermal analysis of iron sulfides at the temperature range of α -transformation // *Ibid.* 1954. 9. P. 503-507.
94. *Horita H., Hirahara E.* Mössbauer measurement of single crystal FeS // *Ibid.* 1966. 21. P. 1447-1448.
95. *Horwood I.L., Townsend M.G., Webster A.H.* Magnetic susceptibility of single crystals Fe_{1-x}S // *J. Solid State Chem.* 1976. 17. P. 35-42.
96. *Hoy R.G., Chandra S.* Effective field parameter in iron Mössbauer spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1967. 47. P. 961-965.
97. *Igaki K., Sato M., Shinohara T.* Mössbauer study on the iron vacancy distribution on iron sulfide Fe_{1-x}S (0.083×0.125) // *Trans. Jap. Inst. Metals*. 1981. 22, N 9. P. 627-632.
98. *Kakinoki J., Komura I.* Diffraction by a one dimensional disordered crystal. I. The intensity equation // *Acta crystallogr.* 1965. 11. P. 137-147.
99. *Kase K.* Pyrrhotite from the Bessi mine // *Soc. Jap. J. Spec. Pap.* 1974. 2. P. 97-106. In Jap.
100. *Keuné W., Camara A.S.* Mössbauer effect and X-ray observation of magnetic-field-induced crystallographic texture in antiferromagnetic FeS powder // *Phys. status solidi* (a). 1975. 27. P. 181-190.
101. *King H.E., Prewitt T.C.* High temperature polymorphism in troilite // *Phys. and Chem. Miner.* 1978. 2. P. 345-346.
102. *King H.E., Prewitt T.C.* High pressure and high temperature polymorphism of iron sulfide (FeS) // *Acta crystallogr. B*. 1982. 38. P. 1877-1887.
103. *Kissin S.A.* Phase relations in a portion of the Fe-S system: Ph. D. diss. thesis. Toronto, 1974.
104. *Koto K., Morimoto N., Guobu A.* The superstructure of intermediate pyrrhotite. I. Partially disordered distribution of metal vacancy in the 6C-type $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ // *Acta crystallogr. B*. 1975. 31. P. 2759-2764.
105. *Krasnicki S., Wanic A.* Temperature dependence of spin fluctuation scattering of neutrons on pyrrhotite // *J. phys.* 1964. 25 P. 634-641.
106. *Kullerud G.* Experimental technique in dry sulfide research // *Research techniques for high pressure and high temperature*. B., 1971. P. 288-315.
107. *Kunding W.* Evaluation of Mössbauer spectra for Fe^{57} // *Nucl. Instrum and Meth.* 1967. 48. P. 219-228.
108. *Landuyt I. van, Amelinckx S.* Electron-microscopy observations of the defect structure of pyrrhotite // *Mater. Res. Bull.* 1972. 7. P. 71-80.
109. *Landuyt I. van, Remaut C., Amelinckx S.* Electron-microscopy of antiphase domains // *Phys. status solidi*. 1970. 41 P. 271-278.
110. *Levinson L.M., Treves D.* Mössbauer study of magnetic structure Fe_7S_8 // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1968. 29. P. 2227-2231.
111. *Lotgering F.* Order-disorder phenomena in iron sulphides Fe_{1-x}S // *Ztsch. phys. Chem.* 1955. 4. S. 238-245.
112. *Marusak L.A., Mulay L.N.* Mössbauer and magnetic study of the antiferro to ferrimagnetic phase transition in Fe_9S_{11} and magnetokinetics of the diffusion of iron atoms during the transition // *J. Appl. Phys.* 1979. 50(3). P. 1865-1867.
113. *Marusak L.A., Mulay L.N.* Polymorphism in the cation-deficient iron sulfide Fe_9S_{10} and magnetokinetics of the diffusion process at temperature about the antiferro- to ferrimagnetic (γ) phase transition // *Phys. Rev. B - Solid State*. 1980. 21, N 1. P. 239-244.
114. *Minagawa T.* The one-dimensional anti-phase domain structures. III. Alternative interpretation of the structure with a nonintegral value of the half period // *Acta crystallogr. A*. 1972. 28. P. 308-318.
115. *Moldenhauer W., Brückner W.* Physical properties of non-stoichiometric iron sulfides Fe_{1-x}S near α -transition // *Phys. status solidi* (a). 1976. 34. P. 565-571.
116. *Morice I.A., Rees L.V.C., Ricard D.T.* Mössbauer study of iron sulfides // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1969. 31. P. 3797-3801.
117. *Morimoto N.* Incommensurate superstructures in transformation of minerals // *Rec. Progr. Natur. Sci. Jap.* 1978. 3. P. 186-203.
118. *Morimoto N., Nakazawa H.* Pyrrhotite: synthetics having two new superstructures // *Science*. 1968. 161. P. 577-579.
119. *Morimoto N., Gyobu A., Mikajama H., Izawa E.* Crystallography and stability of pyrrhotite // *Econ. Geol.* 1975. 70. P. 824-833.

120. *Morimoto N., Gyobu A., Tsukuma K., Koto K.* Superstructures and non-stoichiometry of the intermediate pyrrhotite // *Amer. Miner.* 1975. 60. P. 240–248.
121. *Morimoto N., Nakazawa H., Nishiguchi H., Tokonami M.* Pyrrhotites: stoichiometric compounds with composition $Fe_{n-1}Sn$ ($n \geq 8$) // *Science*. 1970. 168. P. 964–966.
122. *Murch G.E., Rolls J.M., Bruin H.J. de.* Diffusion in non-stoichiometric solids: A Monte Carlo analysis for pyrrhotite // *Philos. Mag.* 1974. 29, N 2. P. 337–348.
123. *Murakami M., Hirahara E.* A certain anomalous behaviour of iron sulfide // *J. Phys. Soc. Jap.* 1958. 13. P. 1407–1410.
124. *Nakano A., Tokonami M., Morimoto N.* Refinement of 3C-pyrrhotite, Fe_7S_8 // *Acta crystallogr. B.* 1979. 35. P. 722–724.
125. *Nakazawa H.* Pyrrhotite: new types and their structures with long periods: *Doct. diss. Osaka*, 1968.
126. *Nakazawa H.* The NA-type superstructure of pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ // *Acta crystallogr. A.* 1975. 31, suppl. P. S86.
127. *Nakazawa H., Morimoto N.* Pyrrhotite phase relations below 320°C // *Proc. Jap. Acad.* 1970. 46. P. 669–683.
128. *Nakazawa H., Morimoto N.* Phase relations and superstructures of pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ // *Mater. Res. Bull.* 1971. 6. P. 345–358.
129. *Nakazawa H., Morimoto M., Watanabe E.* Direct observation of metal vacancies by high-resolution electron-microscopy: Pt 1. 4C-type pyrrhotite (Fe_7S_8) // *Amer. Miner.* 1975. 60. P. 359–366.
130. *Nakazawa H., Yamamoto A., Morimoto N.* Wave distribution of vacancies in the NC-type pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$ // *AIP Conf. Proc. Amer. Inst. Phys.* 1979. N 53. P. 358–360.
131. *Neel L.* Some new results on antiferromagnetism and ferrimagnetism // *Rev. Mod. Phys.* 1953. 25. P. 58–63.
132. *Novikov G.V., Egorov V.K., Sipavina L.V.* Mössbauer and X-ray studies of relaxation kinetics in troilite-pyrrhotite assemblages // *Phys. and Chem. Miner.* 1978. 3, N 1. P. 82–83.
133. *Novikov G.V., Egorov V.K., Popov V.I., Polovov V.M.* Low temperature phase transformation in iron sulfides $Fe_{1-x}S$ // *Proc. Intern. conf. on Mössbauer spectroscopy. Cracow*, 1975. Vol. 1. P. 393.
134. *Novikov G.V., Egorov V.K., Popov V.I., Polovov V.M.* To the problem of magnetic transformation in pyrrhotites // *Proc. Intern. conf. on Mössbauer spectroscopy. Bucharest*, 1977. P. 371–372.
135. *Novikov G.V., Egorov V.K., Popov V.I., Sipavina L.V.* α -Transformation in iron sulfide $Fe_{1-x}S$ // *Proc. Intern. conf. on Mössbauer spectroscopy. Cracow*, 1975. Vol. 1. P. 391.
136. *Novikov G.V., Egorov V.K., Popov V.I., Sipavina L.V.* Kinetics and mechanism of transformations in troilite-pyrrhotite metastable assemblages // *Phys. and Chem. Miner.* 1977. 1, N 1. P. 1–14.
137. *Ono K., Ito A., Hirahara E.* Mössbauer study of hypofine field, quadrupole interaction, and isomer shift of Fe^{57} in FeS , $FeS_{1.05}$ and $FeS_{1.07}$ // *J. Phys. Soc. Jap.* 1962. 17. P. 1615–1619.
138. *Ovanesjan N.S., Truhtanov V.A., Odinyets G.Yu., Novikov G.V.* Vacancy distribution and magnetic structure in iron sulfides $Fe_{1-x}S$ ($0.1 < x < 0.15$) // *Proc. Conf. Mössbauer Spectrometry*. 1971. Bd. 2. S. 348–357.
139. *Ozawa K., Onzai S.* Effect of pressure on the α -point of iron monosulphide // *Phys. status solidi*. 1966. 17. P. 697–703.
140. *Pichulo R.O., Weaver I.S., Takahashi T.* Experimental study of high pressure polymorphism in FeS (abstract) // *Metallurgics*. 1976. 11. P. 351.
141. *Pierce L., Buseck P.R.* Electron imaging of pyrrhotite superstructures // *Science*. 1974. 186. P. 1209–1212.
142. *Power L.F., Fine H.A.* The iron-sulfur system // *Miner. Sci. Eng.* 1976. 8, N 2. P. 106–128.
143. *Putnis A.* Electron-optical observations on the α -transformation in troilite // *Science*. 1974. 186. P. 439–440.
144. *Putnis A.* Electron microscope and diffraction study of phase separation in iron sulphide // *Philos. Mag.* 1975. 31, N 3. P. 689–695.
145. *Roberts H.S.* Polymorphism in the $FeS-S$ solid solutions // *J. Amer. Chem. Soc.* 1935. 57. P. 1034–1038.
146. *Sato M., Igaki K.* Magnetic transition and crystal structure of $Fe_{0.999}S$ // *Trans. Jap. Inst. Metals*. 1982. 23, N 5. P. 229–233.
147. *Schwarz E.J.* Magnetic properties of pyrrhotite and their use in applied geology and geophysics // *Geol. Surv. Canada*. 1975. P. 59–74.
148. *Schwarz E.J., Vaughan D.J.* Magnetic phase relation of pyrrhotite // *J. Geomag. and Geoelect.* 1972. 24. P. 441–458.
149. *Scott S.D.* Experimental methods in sulfide synthesis in sulfide mineralogy //

Miner. Soc. Amer. Short. Course Notes. 1974. 1. P. 1-38.

150. *Scott S.D., Kissin S.A.* Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300°C // *Econ. Geol.* 1973. 68. P. 475-479.

151. *Sparks I.T., Mead W., Komoto T.* Neutron diffraction investigation of magnetic and structural properties of near stoichiometric iron sulfide // *J. Phys. Soc. Jap.* 1962. 17, suppl. B-1. P. 249-252.

152. *Sparks I.T., Mead W., Kirschbaum A.I., Marshal W.* Neutron diffraction investigation of Fe_{1-x}S system // *J. Appl. Phys.* 1960. 31. N 5, suppl. P. 356-357.

153. *Sudhu S., Heaton L., Mueller M.H.* Neutron diffraction techniques and their application to some problems in physics // *Ibid.* 1959. 30, N 9. P. 1323-1340.

154. *Sugaki A., Shima H.* Synthetic sulfide minerals. I // *Met. Fac. Eng. Jamaguchi Univ.* 1965. 15. P. 15-31.

155. *Sugaki A., Shima H.* On solvuses of solid solutions among troilite, hexagonal and monoclinic pyrrhotites below 900°C // *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 3.* 1977. 13. P. 147-163.

156. *Sugaki A., Shima H., Kikataze A., Fukuoka M.* Hydrothermal synthesis of pyrrhotite and their phase relation at low temperature. Studies of pyrrhotite group minerals // *Ibid.* 1977. 13. P. 165-182.

157. *Takahashi T.* Magnetic properties of stoichiometric iron sulfide single crystal near the alpha transition temperature // *Solid State Commun.* 1973. 13. P. 1335-1337.

158. *Takahashi T., Yamada O.* Mechanism of voltage generation during phase change of FeS single crystals // *J. Phys. and Chem. Solids.* 1976. 37. P. 161-165.

159. *Takahashi T., Yamada O., Ametani K.* Growth of FeS single crystals from non stoichiometric melts by normal freezing // *J. Cryst. Growth.* 1973. 20. P. 89-92.

160. *Takena S., Zoka H., Niihara T.* Metastable cubic iron sulfide - with special reference to makinawate // *Amer. Miner.* 1970. 55. P. 1639-1649.

161. *Taylor A.L.* Low-temperature phase relations in the Fe-system // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1970. 68. P. 259-270.

162. *Taylor A.L., Mao H.K.* A high pressure polymorph of troilite FeS // *Science.* 1970. 170. P. 850-851.

163. *Thiel R.S.* A Mössbauer study in the troilite-pyrrhotite system: Doct. diss. Groningen, 1969.

164. *Thiel R.S.* On interstitials and vacancies in FeS // *Phys. status solidi.* 1970. 40. P. K17-K20.

165. *Thiel R.S., Van den Berg C.* Temperature dependence of hyperfine interactions in near stoichiometric FeS // *Ibid.* 1968. 29. P. 837-846.

166. *Tokomai M., Nishiguchi K., Morimoto N.* Crystal structure of a monoclinic pyrrhotite Fe₇S₈ // *Amer. Miner.* 1972. 57. P. 1066-1080.

167. *Töpel-Schadt I., Müller W.F.* Transmission electron microscopy on meteoritic troilite // *Phys. and Chem. Miner.* 1982. 8. P. 175-179.

168. *Toulmin P., Barton P.B.* A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1964. 28. P. 641-671.

169. *Townsend M.G., Webster A.H., Horwood J.L.* Ferrimagnetic transition in Fe_{0.9}S: Magnetic, thermodynamic and kinetic aspects // *J. Phys. and Chem. Solids.* 1979. 40. P. 183-189.

170. *Townsend M.G., Gosselin I.R., Tremblay R.I., Webster A.H.* Semiconductor to metal transition in FeS // *J. Phys.* 1976. 37, N C-4, suppl. 10. P. C4-C16.

171. *Vaughan D.I., Ridout M.S.* Mössbauer study of pyrrhotite // *Solid State Commun.* 1970. 8. P. 2165-2167.

172. *Vaughan D.I., Schwarz E.I., Owens D.R.* Pyrrhotite from the Strathcona Mine, Sudbury, Canada: a thermomagnetic and mineralogical study // *Econ. Geol.* 1971. 66. P. 1131-1144.

173. *Vorma A.* Pyrrhotite-troilite intergrowth from Luikonlahti copper deposit, eastern Finland // *Geol. Soc. Finl. Bull.* 1970. 42. P. 3-12.

174. *Ward J.C.* The structure and properties of some iron sulfides // *Rev. Pure and Appl. Chem.* 1970. 20. P. 175-206

175. *Wuench B.* On the superstructure and twinning of pyrrhotite // *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.* 1963. 1. P. 157-162

176. *Yamamoto A.* Structure factors of modulated crystal structures // *Acta crystallogr. A.* 1982. 38. P. 87-92.

177. *Yamamoto A., Nakazawa H.* Modulated structure of the NC-type (N = 5,5) pyrrhotite Fe_{1-x}S // *Ibid.* 1982. 38. P. 79-86.

178. *Yund R.A., Hall H.T.* Hexagonal miscibility gap between FeS and Fe_{1-x}S // *Mater. Res. Bull.* 1968. 3. P. 779-784.

179. *Yund R.A., Hall H.T.* Hexagonal and monoclinic pyrrhotites // *Econ. Geol.* 1969. 64. P. 420-423.

180. *Yund R.A., McCallister R.H.* Kinetic and mechanisms of exsolution // *J. Chem. Geol.* 1970. 6. P. 5-30.

Приложение

МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПИРРОТИНОВ И ПРЕВРАЩЕНИЙ В НИХ

Для разложения на компоненты рентгеновских дифрактограмм и мёссбауэровских спектров пирротинов был создан ряд программ, реализующих поиск оптимальных параметров аналитического приближения. Хотя алгоритм этих программ составлен с учетом специфики объектов и особенностей конкретных задач, все эти программы могут быть использованы и в других задачах.

Общая методика разложения многокомпонентных спектров

Профиль компонент в реальных спектрах определяется суммой различных факторов, которые можно разделить на две группы. К первой группе относятся факторы, влияющие на спектральный состав источника излучения и аппаратные aberrации (условия коллимации, особенности юстировки рентгеновского гониометра и т.п.); они определяют "аппаратурную функцию". Факторы второй группы обусловлены особенностями изучаемого объекта. Теоретически строго учесть можно только факторы первой группы (и эффекты самопоглощения в мёссбауэровской спектроскопии) и то ценой большого объема вычислений.

В реальных задачах обычно достаточно использовать эмпирически подбираемый профиль, что позволяют сделать программы, предложенные в [8]. В этой работе профиль отдельной компоненты спектра мог непрерывно варьироваться от чисто лоренцовского до близкого к гауссовому. Аналитически профиль задается выражением [5]¹:

$$L = \frac{a}{1 + (1 + \alpha x^2)x^2}, \quad (1)$$

где a — амплитуда; α — параметр формы профиля ($\alpha \geq 0$); $x = \Delta 2/\Gamma$ (Γ — параметр полуширины; Δ — расстояние от центра, координаты максимума). При $\alpha = 0$ предложенная функция (далее именуемая α -лоренциан) приводится к хорошо известному лоренцовскому профилю, при $\alpha = 0,25$ —

¹ В работе [1] этот профиль использован в другой параметризации для разложения оптических спектров.

к "модифицированному лоренциану", а при $\alpha = 0,5$ форма линии близка к гауссовой. Отличие варьируемого профиля (1) от известных в литературе [12–14, 18, 20, 21] состоит в том, что он требует минимальных вычислительных затрат. Это свойство и определило его выбор для аппроксимации спектров, состоящих из симметричных компонент. Основанием для выбора параметра α иногда может быть его величина для стандартного вещества с простым спектром. Хотя фактически профиль компоненты определяется методикой конкретного измерения, особенностями используемого измерительного прибора и исследуемого образца, т.е. именно той совокупностью причин, которые строго учесть априори практически невозможно, по крайней мере факт неизменности этих причин может быть установлен на основании постоянства величины параметра α .

Если компоненты экспериментального профиля асимметричны (например, в рентгеновских и нейтронных дифрактограммах), то могут быть использованы различного вида асимметричные функции, например содержащие в своей основе α -лоренциан (1). Самая простая из них

$$LA = \frac{a}{1 + (1 + \alpha_1 x + \alpha x^2) x^2}, \quad (2)$$

где параметр асимметрии α_1 может принимать как положительные, так и отрицательные значения ("правая" и "левая" асимметрия). Поле допустимых значений α_1 зависит от α и x и определяется неравенством

$$2 + 3\alpha_1 x + 4\alpha x^2 > 0$$

для любого x диапазона аппроксимации (анализ различных асимметричных функций приведен в [8]).

Оценки параметров компонент получаются из условия минимума функционала

$$S(\vec{a}) = \sum_{k=n_0}^N \frac{1}{\sigma_k^2} \left[Y_k(\vec{a}) - N_k \right]^2, \quad (3)$$

где Y_k, N_k – теоретическое и экспериментальное значения функции в k -м измерении; σ_k^2 – дисперсия k -го измерения; n_0, N – номера измерений, определяющие участок обрабатываемого спектра. Дисперсия σ_k^2 для рассматриваемых нами типов спектральной информации оценивается равенством $\sigma_k^2 = N_k$, вытекающим из свойств распределения Пуассона. Для поиска минимума функционала (3) в работе [8] используется метод конфигураций в сочетании с методом линеаризации.

Анализ качества аппроксимации. Для оценки точности аппроксимации применяется χ^2 -тест [2, 6], использующий свойства χ^2 -распределения. Согласно χ^2 -тесту, функционал (3) можно рассматривать как χ^2 -распределение с $(n-m)$ степенями свободы, где n – число измерений, участвующих в обработке; m – число определяемых параметров аппроксимирующей функции Y_k . При таком рассмотрении функционал (3) должен достигать минимального значения $S_{\min} \approx (n-m)$. Для оценки величины можно задаваться некоторым значением доверительной вероятности α_0 , и при известном числе степеней свободы $(n-m)$ найти доверительный интервал, в кото-

ром должна быть заключена эта величина:

$$P(\chi_{n-m}^2(1) < S_{\min} < \chi_{n-m}^2(2)) = \alpha_0.$$

Границы интервала определяются из таблиц χ^2 -распределения. Например, при значениях $(n-m)$, равных 100 и 200, и $\alpha_0 = 0,9$ получим следующие доверительные интервалы:

$$77,9 < S_{\min} < 124,3; \quad 168,3 < S_{\min} < 234,0.$$

Однако оценки по χ^2 -тесту справедливы лишь при некоторых условиях — измеряемая величина N_k должна удовлетворять нормальному распределению относительно Y_k для каждого k , а оценка дисперсии отдельного измерения должна быть близка к ее математическому ожиданию. При этих условиях отклонения

$$u_k = (Y_k - N_k) / \sqrt{N_k} \quad (k = n_0, n_0 + 1, \dots, N) \quad (4)$$

являются независимыми нормальными случайными величинами с дисперсией 1 и математическим ожиданием 0. Поэтому при детальном анализе качества аппроксимации следует провести проверку нормальности распределения отклонений (4). Использование для этой цели критерия χ^2 предполагает построение эмпирической функции распределения отклонений u_k и аппроксимацию ее гауссовой кривой для оценки параметров нормального распределения:

$$Y_i = \frac{s}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(c_i - c)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (i = 1, 2, \dots, p).$$

Здесь s , σ , c — параметры нормального распределения, соответствующие площади, стандартному отклонению и математическому ожиданию координаты центра распределения; c_i — аргумент функции Y_i , принимающий значения интервалов величины u_k и выраженный в долях единицы; p — полученное количество точек распределения. Параметры эмпирического распределения должны принимать следующие числовые значения:

$$s \approx 1; \quad \sigma \approx 1; \quad c \approx 0.$$

При оценке качества аппроксимации весьма полезен графический способ сопоставления теоретической версии и экспериментального спектра. Для этого в программах предусмотрено получение графиков исходного спектра, аппроксимирующей функции, входящих в нее компонент, на которые разлагается спектр, и отклонений $(Y_k - N_k)$ как удобной локальной характеристики, отражающей меру соответствия теоретической версии экспериментальному спектру.

Названные критерии качества аппроксимации не дают строго доказательства единственности выбранной версии, в рамках которой проводится интерпретация спектра. Однако они могут быть с пользой применены при сравнительном анализе результатов обработки данного спектра в различных модельных представлениях.

Оценка точности определяемых параметров. В окрестности минимума функционал (3) приближается к квадратичной форме, а аппроксимирующая функция Y_k может быть представлена как линейная первыми двумя членами ее разложения в ряд Тейлора по параметрам a_1, a_2, \dots, a_m в окрест-

ности точки $\hat{a}_1, \hat{a}_2, \dots, \hat{a}_m$ найденного минимума (символ Δ означает, что мы имеем дело не с истинной величиной, а с ее оценкой). Отсюда ясно, что статистический смысл имеют и линейные оценки найденных параметров, а при распределении отклонений (4), близком к нормальному, и оценки наиболее вероятных значений. Поэтому обычно используется оценка точности параметров при найденном минимуме функционала (3), основанная на приближенном вычислении дисперсий, дающем оценку погрешности каждого из параметров в среднеквадратичном смысле [2]:

$$\hat{\sigma}_i^2 = h_{ii}^2 S_{\min} / (n-m), \quad (5)$$

где $\hat{\sigma}_i^2$ — оценка дисперсии параметров a_i ($i = 1, \dots, m$); S_{\min} — минимальное значение функционала (3); m — число варьируемых параметров; n — число использованных измерений; h_{ii} — диагональный элемент ковариационной матрицы, обратной матрице с элементами

$$h_{ij} = \sum_{k=n_0}^N \frac{1}{N_k} \frac{\partial Y_k}{\partial a_i} \frac{\partial Y_k}{\partial a_j} \quad (i, j = 1, \dots, m).$$

Частные производные могут быть вычислены аналитически или с использованием конечно-разностной аппроксимации:

$$\frac{\partial Y_k}{\partial a_i} = \frac{Y_k(\hat{a}_i + h_i) - Y_k(\hat{a}_i - h_i)}{2 h_i} \quad (i = 1, \dots, m),$$

где $h_i = 10^{-2} H_i$; H_i — масштабный коэффициент параметра a_i . Дисперсии (5) используются в дальнейшем для оценки доверительных интервалов определяемых параметров:

$$a_i - \epsilon_i < a_i < a_i + \epsilon_i.$$

При распределении отклонений (4), близком к нормальному, величина ϵ_i определяется критерием Стьюдента при заданной доверительной вероятности α :

$$\epsilon_i = t_{\alpha, n-m} \hat{\sigma}_i,$$

где $t_{\alpha, n-m}$ — коэффициент Стьюдента, найденный из таблицы для заданной вероятности α и конкретного числа степеней свободы ($n-m$). Обычно ограничиваются доверительной вероятностью 0,9 или 0,95. При анализе спектров и дифрактограмм, как правило, $(n-m) > 100$, поэтому коэффициенты Стьюдента для указанных вероятностей соответственно равны 1,7 и 2,0.

На величину вычисленной дисперсии параметра a_i влияет его корреляция со всеми остальными определяемыми параметрами: чем больше корреляция, тем больше величина дисперсии. Мету такой зависимости дает фактор корреляции [7]

$$R_i = h_{ii} h^{ii} \geq 1,$$

причем $R_i = 1$, если параметр a_i не коррелирует со всеми остальными. Величина R_i показывает, во сколько раз была бы меньше дисперсия σ_i^2 параметра a_i , если бы все остальные параметры были точно известны. Обнаружив такой параметр по большому значению фактора корреляции (отличающемуся от единицы на порядок и более), можно определить, с какими

конкретно параметрами он в основном коррелирует, по максимальным значениям их коэффициентов корреляции [2]:

$$r_{ij} = \frac{\text{cov}(a_i, a_j)}{\hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j}, |r_{ij}| \leq 1,$$

где $\text{cov}(a_i, a_j)$ – ковариация параметров a_i, a_j , равная внедиагональному элементу h^{ij} .

Сильные корреляции, как правило, появляются между параметрами плохо разрешенных компонент. В этом случае для исключения нефизических решений некоторые из параметров могут быть зафиксированы, либо между определенной их группой устанавливаются связи – линейные и нелинейные. Линейные связи позволяют представить любой параметр в виде линейной комбинации других, называемых далее определяющими параметрами:

$$P_d = \sum_{i=1}^Q K_i P_i,$$

где P_d – зависимый параметр; P_i – определяющий параметр; K_i – коэффициент связи; Q – количество определяющих параметров для данного зависимого. Оценка дисперсии линейно-зависимого параметра дается выражением [6]

$$\hat{\sigma}_d^2 = \sum_{i=1}^Q K_i^2 \hat{\sigma}_i^2 + 2 \sum_{i=1}^Q \sum_{j>i}^Q K_i K_j \text{cov}(P_i, P_j),$$

в котором $\hat{\sigma}_i^2 = 0$, если соответствующий определяющий параметр P_i признан известным точно и фиксирован, а $\text{cov}(P_i, P_j) = 0$, если оба параметра не варьировались. Ковариация $\text{cov}(P_i, P_j)$ оценивается недиагональными элементами h^{ij} ковариационной матрицы.

Нелинейные связи вводятся в виде отношений, используемых в основном для закрепления связей между площадями и "высотами" отдельных компонент:

$$s_i/s_j = s_k/s_m.$$

По аналогии с линейно-зависимым параметром оценка дисперсии нелинейно-зависимого параметра, а таковым считается параметр s_m , получается из выражения [6]:

$$\hat{\sigma}_m^2 = \frac{1}{s_i^2} \left[s_k^2 \hat{\sigma}_k^2 + s_j^2 \hat{\sigma}_j^2 + \frac{s_j^2 s_k^2}{s_i^2} \hat{\sigma}_i^2 + 2s_i s_k \text{cov}(s_j, s_k) - \right. \\ \left. - 2 \frac{s_j s_k^2}{s_i} \text{cov}(s_j, s_i) - 2 \frac{s_j^2 s_k}{s_i} \text{cov}(s_k, s_i) \right].$$

Разложение мёссбауэровских спектров пирротинов

Целью разложения мёссбауэровского спектра на компоненты является определение параметров его сверхтонкой структуры (СТС): изомерного сдвига, параметров квадрупольного взаимодействия, эффективного магнитного поля, относительной интенсивности компонент и их полуширины.

Вид аппроксимирующей функции. Для профиля компоненты мёссбауэровского спектра удобно использовать α -лоренциан (1), содержащий варьируемый эмпирический параметр α . Функция Y_k , аппроксимирующая γ -резонансный спектр, моделирует суперпозицию спектров трех видов:

$$Y_k = N_0 \left[1 - \left(\sum_{i=1}^I L_{ik} + \sum_{j=1}^J L_{jk} + \sum_{m=1}^M L_{mk} \right) \right],$$

где I -линиям, J -дублетам и M -секступлетам соответствуют члены

$$L_{ik}(\alpha, s_i, \Gamma_i, c_i) = s_i \Gamma_i^{-1} \left\{ 1 + \left[1 + \alpha \frac{4}{\Gamma_i^2} (k - c_i)^2 \right] \frac{4}{\Gamma_i^2} (k - c_i)^2 \right\}^{-1},$$

$$L_{jk}(\alpha, s_j, \Gamma_j, c_j, d_j) = \sum_{i=1}^2 L_{ik}(\alpha, s_j, \Gamma_j, c_{ji}),$$

$$L_{mk}(\alpha, s_{m1}, s_{m2}, s_{m3}, \Gamma_{m1}, \Gamma_{m2}, \Gamma_{m3}, c_m, d_m, f_m, g_m, H_m) = \\ = \sum_{j=1}^3 L_{jk}(\alpha, s_{mj}, \Gamma_{mj}, c_{mj}, d_{mj}).$$

Здесь k — целочисленный аргумент, номер элемента в экспериментальном спектре ($k = n_0, n_0 + 1, \dots, N$; n_0, N — номера первого и последнего элементов); N_0 — уровень фона; $c_{j1} = c_j - d_j$; $c_{j2} = c_j + d_j$; $c_{m1} = c_m - d_m$; $d_{m1} = AH_m + f_m$; $c_{m2} = c_m + d_m$; $d_{m2} = BH_m - g_m$; $c_{m3} = c_m + d_m$; $d_{m3} = CH_m + g_m$; A, B, C — известные константы.

Используемые параметры с индексами имеют следующий смысл: c — величина изомерного сдвига; d — величина параметра квадрупольного расщепления в первом порядке теории возмущений; f, g — величины параметров квадрупольного расщепления во втором порядке теории возмущений; H — величина эффективного магнитного поля; s, Γ — параметры площади и полуширины соответствующих компонент.

Коррекция шкалы скоростей. Зависимость между скоростью движения источника v и номером элемента в мёссбауэровском спектре определяется законом движения источника и не всегда является линейной. Для точного определения параметров СТС эта зависимость должна быть предварительно установлена и учтена. В нашем случае скоростная шкала спектрометра аппроксимируется полиномом 2-й степени

$$v(k) = v_0 + \beta k + tk^2,$$

коэффициенты которого вычисляются методом наименьших квадратов из спектра стандартного поглотителя. Начальные данные, задаваемые экспериментатором в качестве первого приближения и определяемые по реальному экспериментальному спектру, при значительной нелинейности

скоростной шкалы поправляются с учетом найденной зависимости по формулам:

для аргумента функции Y_k :

$$k^* = v(k)/\beta + k_0;$$

для линии

$$c^* = v(c)/\beta + k_0;$$

для дублета

$$c^* = [v(c-d) + v(c+d)]/(2\beta) + k_0,$$

$$d^* = [v(c+d) - v(c-d)]/(2\beta) + k_0;$$

для секступлета решается система линейных алгебраических уравнений

$$c^* - d^* - f^* - AH^* = v(c-d-f-AH)/\beta + k_0,$$

$$c^* - d^* + f^* + AH^* = v(c-d+f+AH)/\beta + k_0,$$

$$c^* + d^* + g^* - BH^* = v(c+d+g-BH)/\beta + k_0,$$

$$c^* + d^* - g^* + BH^* = v(c+d-g+BH)/\beta + k_0,$$

$$c^* + d^* - g^* - CH^* = v(c+d-g-CH)/\beta + k_0,$$

где $k_0 = -v_0/\beta$; c, d, f, g, H — начальные значения параметров, задаваемые экспериментатором; c^*, d^*, f^*, g^*, H^* — поправленные значения параметров, используемые программой в качестве начального приближения.

После проведенного программой уточнения параметров (по изложенной в первом разделе общей методике) осуществляется переход к физическим характеристикам спектра:

$$\tilde{s} = \frac{\pi}{2\sqrt{1+2\sqrt{\alpha}}} \hat{s}, \quad \tilde{\Gamma} = \beta \sqrt{\frac{\sqrt{1+4\alpha}-1}{2\alpha}} \hat{\Gamma} \text{ (мм/с)},$$

$$\tilde{c} = \beta(\hat{c} - k_0) \text{ (мм/с)},$$

$$\tilde{d} = \beta \hat{d} \text{ (мм/с)}, \quad \tilde{f} = \beta \hat{f} \text{ (мм/с)}, \quad \tilde{g} = \beta \hat{g} \text{ (мм/с)}, \quad \tilde{H} = \beta h_0 \hat{H} \text{ (кЭ)},$$

где h_0 — масштаб скорости в единицах напряженности магнитного поля, выраженный в кЭ/(мм/с).

Примеры использования программы. Ниже приведены несколько примеров, иллюстрирующих возможности программы. Первый пример — разложение модельных спектров, синтезированных на ЭВМ. Спектры содержали по две компоненты с лоренцовским профилем, расстояние между которыми было различным — от 1/6 Г до 2/3 Г. На "гладкий" спектр наложен шум, так что k -й элемент спектра

$$N_k = Y_k^0 + \xi_k \sqrt{Y_k^0} \quad (k = n_0, n_0 + 1, \dots, N),$$

Здесь Y_k^0 — вычисленное при заданных параметрах модельного спектра значение аппроксимирующей функции; ξ — значение случайной величины, подчиняющейся нормальному закону со средним 0 и дисперсией 1. Такой способ оценки возможностей программы наиболее удобен, так как позволяет сравнить получаемые параметры СТС с заложенными в модели.

Для удобства сопоставления с программой MESSA синтезированные спектры имели параметры, близкие к параметрам спектров, приведенным в качестве примеров в работе [3]. Результаты разложения приведены в табл. I, где для сравнения даются также результаты, характеризующие программу MESSA. Для удобства сравнения с результатами работы [3] аппроксимирующая функция Y_k была взята в виде

$$Y_k = N_0 - \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{1 + \frac{4}{\Gamma_i^2} (k - c_i)^2}.$$

Уровень фона $N_0 = 18\,000$, значения остальных параметров модельных спектров приведены в табл. I. Как показали результаты, использование такой программы позволяет разрешать две линии, расположенные друг от друга на расстоянии $1/6 \Gamma$, даже если выбраны "плохие" начальные данные (например, если положение второй линии задавалось с ошибкой равной расстоянию между истинными положениями линий в модельном спектре: $\Delta c = c_2 - c_1$). Полученные в этом случае большие оценки среднеквадратичных ошибок указывают на сильные корреляции между параметрами близко расположенных линий. При наложении линейной связи $A_2 = A_1$ были получены следующие оценки (ср. с последним вариантом в табл. I):

$$A_2 = A_1 = 6461 (80), \quad \Gamma_1 = 6,0 (3), \quad c_1 = 47,1 (2), \quad \Gamma_2 = 6,0 (3), \quad c_2 = 47,9 (2).$$

Однако если связи наложены на полуширине ($\Gamma_2 = \Gamma_1$), что часто делается при разложении спектров, ситуация мало изменяется — корреляции между параметрами все еще сильны:

$$A_1 = 8474 (11000), \quad \Gamma_2 = \Gamma_1 = 6,0 (1), \quad c_1 = 47,2 (5), \quad A_2 = 4421 (11000) \\ c_2 = 48 (1).$$

Введение связи $\Gamma_2 = \Gamma_1$ приводит к улучшению оценок в случае, когда $\Delta c = 1/3 \Gamma$ (см. табл. I):

$$A_1 = 7641 (600), \quad \Gamma_2 = \Gamma_1 = 6,0 (1), \quad c_1 = 47,2 (1), \quad A_2 = 5330 (700), \\ c_2 = 49,2 (1).$$

В программе предусмотрена возможность обработки мессбауэровских спектров в случае комбинированного взаимодействия с учетом поправки второго порядка в квадрупольном взаимодействии (см. рис. 29). В случае разрешенных спектров надежность получаемых оценок параметров СТ можно проиллюстрировать результатами обработки спектров нескольких троилитов FeS различного происхождения. Для одного из них были получены и обработаны три спектра. В табл. 6 приведены результаты, убеждающие в корректности оценок дисперсий параметров — все троилиты дают тождественные параметры СТС. Таким образом, в случае хорошо разрешенных спектров процедура разложения позволяет определять положение компонент с точностью не хуже $\sim 0,1 \Gamma$.

Однако такие случаи в практике редки. Поэтому представляет интерес оценить возможности программы на примере спектра моноклинного

Результаты обработки модельных спектров, состоящих из двух линий* [8]

Расстояние между линиями	Параметры модельного спектра	Начальное приближение	Вычисленные параметры линий	
			данная работа	[3]
4 (2/3 Г)	$A_1 = 6500$	6500	6816 (200)	6111 (225)
	$\Gamma_1 = 6$	6	6,1 (2)	5,1 (3)
	$c_1 = 47$	47	47,12 (9)	47,10 (6)
	$A_2 = 6500$	6500	6120 (200)	7695 (300)
	$\Gamma_2 = 6$	6	5,8 (2)	6,9 (3)
	$c_2 = 51$	51	51,10 (9)	51,31 (5)
2 (1/3 Г)	$A_1 = 6500$	6500	6500 (2000)	6384 (270)
	$\Gamma_1 = 6$	6	5,8 (4)	5,0 (13)
	$c_1 = 47$	47	47,0 (3)	47,2 (6)
	$A_2 = 6500$	6500	6500 (2000)	6954 (383)
	$\Gamma_2 = 6$	6	6,1 (3)	6,9 (12)
	$c_2 = 49$	49	49,0 (3)	49,1 (5)
1 (1/6 Г)	$A_1 = 6500$	6500	6500 (16000)	
	$\Gamma_1 = 6$	6	5,8 (9)	
	$c_1 = 47$	47	47 (1)	—
	$A_2 = 6500$	6500	6500 (16000)	
	$\Gamma_2 = 6$	6	6,0 (5)	
	$c_2 = 48$	48	48 (1)	
4 (2/3 Г)	$A_1 = 6500$	6500	6854 (200)	6471 (205)
	$\Gamma_1 = 6$	6	6,1 (2)	5,5 (14)
	$c_1 = 47$	47	47,12 (9)	47,71 (4)
	$A_2 = 6500$	6500	6132 (200)	7956 (252)
	$\Gamma_2 = 6$	6	5,8 (2)	6,2 (12)
	$c_2 = 51$	53	51,11 (9)	51,6 (5)
2 (1/3 Г)	$A_1 = 6500$	6500	6424 (2000)	
	$\Gamma_1 = 6$	6	5,8 (4)	
	$c_1 = 47$	47	47,0 (3)	—
	$A_2 = 6500$	6500	6500 (2000)	
	$\Gamma_2 = 6$	6	6,2 (3)	
	$c_2 = 49$	50	49,0 (4)	
1 (1/6 Г)	$A_1 = 6500$	6500	6500 (19000)	
	$\Gamma_1 = 6$	6	6,0 (6)	
	$c_1 = 47$	47	47 (1)	—
	$A_2 = 6500$	6500	6500 (19000)	
	$\Gamma_2 = 6$	6	5,9 (8)	
	$c_2 = 48$	49	48 (1)	

*Все величины приведены в условных единицах.

Примечание. В скобках указана вычисленная среднеквадратичная ошибка, выраженная в единицах последнего разряда соответствующего значения параметра.

Т а б л и ц а

Параметры СТС четырех секступлетов в спектре природного Fe_7S_8 ($T = 300K$),
полученные при двух различных начальных приближениях

Позиция	Вариант I			Вариант II		
	s	$c, d, \text{ мм/с};$ $H, \text{ кЭ}$	$\Gamma, \text{ мм/с}$	s	$c, d, \text{ мм/с};$ $H, \text{ кЭ}$	$\Gamma, \text{ мм/с}$
A_1	0,18 (1)		0,24 (1)	0,22 (1)		0,29 (1)
	0,12 (1)		0,22 (2)	0,13 (1)		0,22 (1)
	0,09 (1)		0,28 (1)*	0,08 (1)**		0,28 (1)*
		0,688(2)			0,678 (2)	
		-0,007 (2)			0,021 (3)	
A_2		306,5 (2)			303,6 (2)	
	0,13 (1)		0,27(2)	0,09 (1)		0,22 (2)
	0,09 (2)		0,25 (3)	0,08 (1)		0,21 (2)
	0,03 (1)		0,28 (1)*	0,04**		0,28 (1)*
		0,676 (3)			0,702 (4)	
B		-0,085 (4)			-0,144 (4)	
		294,1 (3)			298,2 (3)	
	0,23 (1)		0,25 (1)	0,23 (1)		0,26 (1)
	0,19 (1)		0,27 (2)	0,20 (1)		0,28 (1)
	0,09 (2)		0,28 (1)*	0,09**		0,28 (1)*
C		0,668 (2)			0,668 (2)	
		-0,059 (2)			-0,059 (2)	
		251,9 (1)			251,9 (1)	
	0,22 (1)		0,26 (1)	0,22 (1)		0,26 (1)
	0,15 (1)		0,24 (1)	0,15 (1)		0,24 (1)
C	0,08 (1)		0,28 (1)*	0,08**		0,28 (1)*
		0,668 (2)			0,668 (2)	
		-0,070 (2)			-0,070 (2)	
	227,9 (1)			227,9 (2)		

* Полуширины третьих и четвертых компонент всех секступлетов считались равными.

** Считалось, что выполняется условие $s_3/s_1 = \text{const}$ для всех секступлетов.

Fe_7S_8 , содержащего как разрешенные компоненты, так и полностью сливающиеся с соседями. В табл. II приведены результаты разложения спектра пирротина Fe_7S_8 (см. рис. 22, з), полученного при 300 К. Разложение проведено для типичных версий о характере зависимости между параметрами как различных компонент внутри отдельного секступлета так и компонент различных секступлетов. Наложенные связи указаны в табл. II. Формальные оценки погрешностей определения параметров в этих случаях нестрого отражают границы допустимых значений оцениваемых величин. В первую очередь это относится к полуширине и интенсивности компонент. Отметим все-таки неожиданную на первый взгляд устойчивость оценок тех параметров, которые определяют положение компонент. В единственном случае за решение принят ложный (локальный) минимум (см. табл. II, вариант II), и полученные значения параметров СТС заведомо отличаются от истинных сильнее, чем указывает формально вычисляемая погрешность. При обработке такого рода спектров начальное

приближение должно быть выбрано очень аккуратно. Для принятия окончательного решения обычно приходится выполнить расчеты для нескольких начальных приближений.

Спектры, анализ которых был приведен, получены на спектрометре с высокой линейностью скоростной шкалы ($\beta \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{к}^{-1}$, $t \approx 10^{-7} \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{к}^{-2}$). Тем не менее для сохранения точности, достижимой при разложении хорошо разрешенного спектра, была уточнена имеющаяся незначительная нелинейность скоростной шкалы. В необходимости учета реальной скоростной шкалы в данном случае убеждают оценки погрешности найденных параметров (см. табл. II, а также табл. 6).

Устойчивость положенного в основу программы метода конфигураций позволяет обрабатывать сложные спектры, содержащие плохо разрешенные компоненты. Однако в этом случае часто необходимо (для сокращения объема вычислительных операций и уменьшения количества попыток найти приемлемую версию и удовлетворительное начальное приближение) на первых стадиях использовать связи между параметрами. При обработке спектра, подобного спектру Fe_7S_8 , целесообразно считать полуширину компонент одинаковой (если нет причин предполагать обратное), а на относительные интенсивности неразрешенных компонент накладывать связи. В случае Fe_7S_8 на начальных этапах поиска минимума полезно использовать связи типа

$$2s_3^A = s_3^B = s_3^C = s_3^A, .$$

Отметим, что параметры СТС определяются с различной точностью, и условно их можно разделить на две группы. К первой относятся параметры, определяющие положения компонент СТС. Они обычно могут быть найдены с точностью порядка $(1-2) \cdot 10^{-3} \text{ мм/с}$ даже в случае сложных спектров с перекрывающимися компонентами. Только когда среди параметров этой группы есть коррелирующие параметры, их ошибки становятся выше типичных значений (коррелирующие параметры $f = k_1$ и H ; см. табл. 6). В то же время полуширина и площадь компонент могут быть определены лишь со значительно большей относительной погрешностью. При этом ясно, что большая ошибка в оценке параметров второй группы не связана со свойствами используемой программы, а обусловлена природой обрабатываемой информации.

Разложение рентгеновских дифрактограмм

Обычно основной целью разложения дифрактограмм на компоненты является определение углового положения рефлексов (координаты максимума или центра тяжести) и их интенсивности. Реже исследователя интересует точное значение полуширины рефлекса. Таким образом, учет формы профиля рефлекса нужен постольку, поскольку он может исключить или свести к достаточному минимуму погрешности в определении перечисленных параметров, вызванные неточным учетом близких рефлексов. Такие погрешности могут оказаться значительными, если под "угловым положением" рефлекса понимается координата его центра тяжести.

В качестве иллюстрации возможностей программы, разработанной в [8], приведем результаты анализа простой дифрактограммы стандарт-

ного образца в широком диапазоне углов и рассмотрим, каков характер зависимости эмпирических параметров профиля (асимметричного α -лоренциана) от угла Брэгга.

Аппроксимирующая функция. В рентгеновской дифрактометрии используемое излучение, как правило, содержит две линии (K_{α_1} и K_{α_2}), причем известна соответствующая им длина волны и относительная интенсивность. Поэтому функцию, аппроксимирующую рентгеновскую дифрактограмму, удобно представить суммой компонент, которые при желании могут быть объявлены попарно-зависимыми как компоненты K_{α} -дублета. Дифрактограмма, содержащая L линий и D дублетов, аппроксимируется функцией (при данном угле Брэгга θ_k)

$$Y_k = N_0 + \sum_{i=1}^L L_{ik} + \sum_{j=1}^D L_{jk}, \quad k = n_0, n_0 + 1, \dots, N,$$

где n_0, N — индексы начального и конечного углов обрабатываемого фрагмента дифрактограммы; N_0 — уровень фона функции; L_{ik}, L_{jk} соответствуют линиям и дублетам.

В выражениях для линий и дублетов использована модель асимметричного α -лоренциана (2) с эмпирическими параметрами формы α_1 и α :

$$L_{ik}(\alpha_1, \alpha, A_i, \Gamma_i, \theta_i) = \frac{A_i}{1 + \left[1 + \alpha_1 \frac{2}{\Gamma_i} (\theta_k - \theta_i) + \alpha \frac{4}{\Gamma_i^2} (\theta_k - \theta_i)^2 \right]^4 \Gamma_i^2 (\theta_k - \theta_i)^2},$$

$$L_{jk} = \sum_{i=1}^2 L_{ik}(\alpha_1, \alpha, A_{ji}, \Gamma_j, \theta_{ji}).$$

Здесь A_i, Γ_i, θ_i — параметры i -й линии (интенсивность в максимуме, параметр полуширины и угловое положение максимума); $A_{j1}, A_{j2}, \Gamma_j, \theta_{j2}, \theta_{j1}$ — параметры компонент j -го дублета, состоящего из двух линий с равными полуширинами. Количество параметров, определяющих один дублет, сокращается до четырех, если учесть связь между интенсивностями и угловыми положениями его компонент, так как двум линиям в дублете соответствуют известные длины волн характеристического излучения λ_1 и λ_2 :

$$A_{j2} = K_{12} A_{j1}, \quad \theta_{j2} = \theta_{j1} + \Delta\theta_j^0,$$

где K_{12} — коэффициент, который может быть взят из литературных данных или определен из участка дифрактограммы, где линии K_{α_1} и K_{α_2} хорошо разрешены ($K_{12} \approx 0,5$). Величина $\Delta\theta_j^0$ находится для приближенного значения θ_{j1}^0 , соответствующего длине волны λ_1 , с использованием величины длины волны λ_2 , соответствующей второй компоненте K_{α} -дублета:

$$\lambda_1/\lambda_2 = \sin\theta_{j1}^0/\sin\theta_{j2}^0,$$

$$\Delta\theta_j^0 = \theta_{j2}^0 - \theta_{j1}^0 = \arcsin(\lambda_2/\lambda_1 \sin\theta_{j1}^0) - \theta_{j1}^0.$$

Таким образом j -й дублет определяется четырьмя параметрами: $A_j \equiv A_{j1}, \Gamma_j, \theta_j \equiv \theta_{j1}$ и $\Delta\theta_j$, из которых только первые три необходимо варьировать. Величина четвертого параметра при аппроксимации может считаться не зависящей от изменений величины третьего.

Пять моделей асимметричного профиля (базовая модель — α -лоренциан);
 $y = (\theta_k - \theta_i) 2/\Gamma_i, k_\Gamma = \Gamma_{II}/\Gamma_L$ (Γ_L и Γ_{II} — параметры полуширины
слева и справа от максимума)

Номер модели	Аналитическое выражение	Параметр асимметрии
1	$A_i/(1 + y^2 + \alpha_1 y^3 + \alpha y^4)$	α_1
2	$A_i/(1 + y^2 + \alpha y^4) [1 - \text{sign}(\theta_k - \theta_i) p (\theta_k - \theta_i)^2 / \text{tg} \theta_i]$	p [4, 16]
3	$A_i/(1 + y_3^2 + \alpha y_3^4)$	$1 - k_\Gamma$
	$y_3 = \begin{cases} y & \text{при } \theta_k < \theta_i \\ y/k_\Gamma & \text{при } \theta_k > \theta_i \end{cases}$	
4	$A_i/[1 + y^2 + \alpha_1 y/(1 + y^2) + \alpha y^4]$	α_1'
5	$A_i/(1 + y^2 + \alpha y^4) (1 - p' \text{thy})$	p'

Истинная полуширина компоненты рефлекса определяется как произведение значения параметра полуширины Γ и корня x_0 уравнения $\alpha x^4 + \alpha_1 x^3 + x^2 - 1 = 0$: $\Gamma_{\text{ист}} = \Gamma x_0$. В качестве x_0 выбирается положительный корень, принимающий значение в окрестности единицы.

Анализ профиля рефлексов в широком диапазоне углов по дифрактограммам стандартного образца. Используя описанную программу, авторы работы [8] исследовали характер изменения профиля рефлекса с углом θ в реальных экспериментальных дифрактограммах. В качестве объекта был выбран кремний высокой чистоты, дифрактограммы которого получены в диапазоне углов θ от 17 до 77° с использованием медного и кобальтового излучений. Условия регистрации дифрактограмм были следующими: шаг сканирования $0,01^\circ \theta$, экспозиция 10–30 с, радиус гониометра 23 см, ширина фокуса трубки 0,15 мм, щель счетчика 0,2 мм, высота щелей 8 мм. Щели Соллера обеспечивали угол расходимости величиной $0,5^\circ$.

Первой целью проведенного исследования была попытка найти оптимальную модель асимметричного профиля, которая годилась бы для всего диапазона углов θ . Оптимальной моделью считали наиболее простое (с минимальным числом параметров и требуемых операций для ее вычисления) аналитическое выражение, способное удовлетворительно описать экспериментальный профиль. Основным критерием выбора служило минимальное значение функционала (3). Было апробировано более 30 моделей, которые отличались видом дополнительных членов в базовом профиле (1). Аналитические выражения, соответствующие пяти характерным моделям, даны в табл. III.

На рис. I приведены рефлексы из различных угловых диапазонов дифрактограммы кремния (излучение $\text{CoK}\alpha$) и результаты их аппроксимации двумя линиями с симметричным (α -лоренциан, см. рис. I, а) и асимметричным (модель 1, см. рис. I, б) профилями. Вид функции ошибки, приведенной под дифрактограммами, позволяет оценить степень несоответствия этих двух моделей профилю рефлекса в реальной дифрактограмме. Отметим, что каждая из пяти моделей, неплохо аппроксимируя реф-

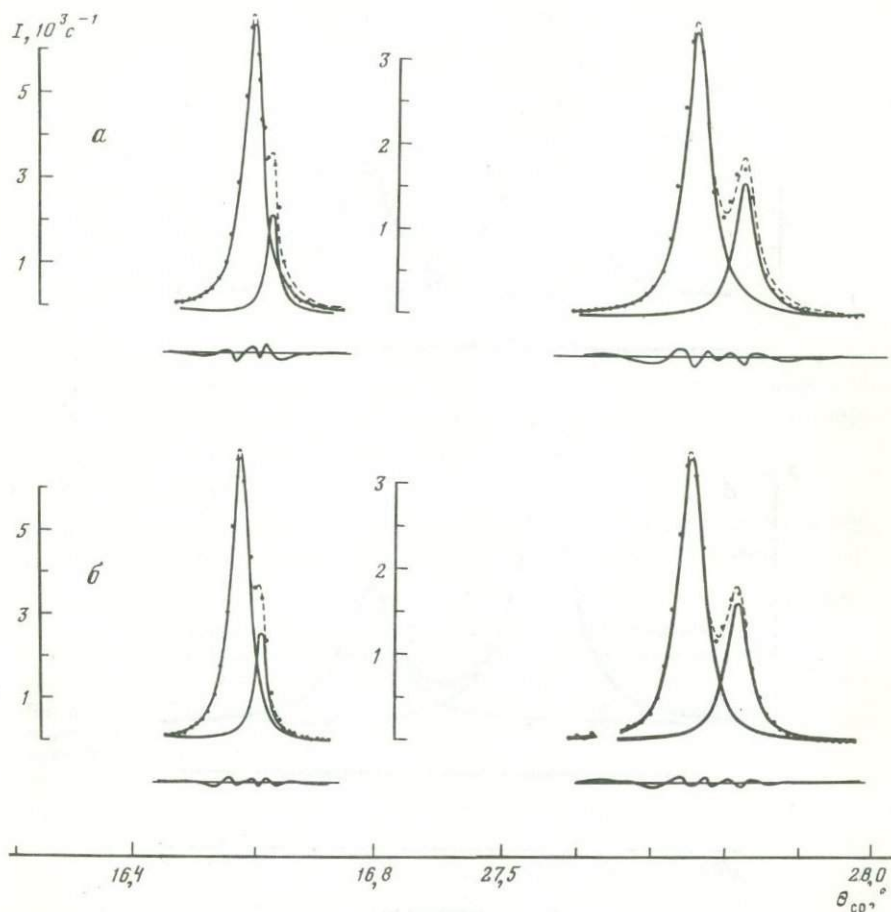


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм кремния и результаты их аппроксимации двумя линиями с симметричным (α -лоренциан, *a*) и несимметричным (модель 1, *б*) профилями

лекс в целом, в различной степени соответствует экспериментальному профилю вблизи вершины и у его подножия. Кроме того, каждая из них в разной степени удовлетворительна в различных угловых диапазонах, о чем можно судить по величине достигаемого минимума функционала S_{\min} (табл. IV). Каждый K_{α} -дублет аппроксимировался двумя линиями. Пользуясь приведенными данными, для нужного диапазона углов можно выбрать среди "экономичных" моделей 1, 3 и 4 наиболее адекватную экспериментальному профилю.

Проследим, как изменение профиля в экспериментальной дифрактограмме отражается на величинах оптимальных значений эмпирических параметров аппроксимирующей функции на примере модели 1. Параметр асимметрии профиля α_1 изменяется с углом θ по закону, близкому к линейному (рис. II), от +0,09 при $\theta \approx 17^\circ$ до -0,12 при $\theta \approx 77^\circ$. При $\theta \approx 45^\circ$ профиль удовлетворительно может быть аппроксимирован α -лоренцианом ($\alpha_1 = 0$). Эти данные были получены при аппроксимации рефлексов (излуче-

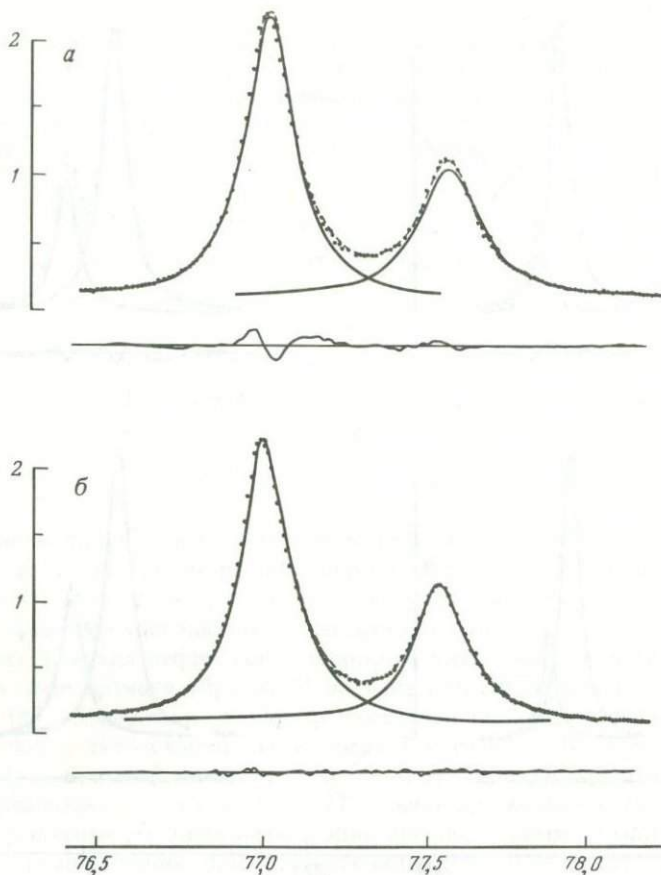
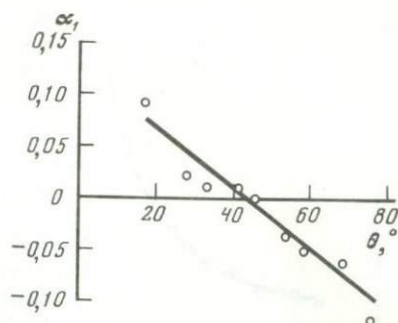


Рис. 1 (окончание)

ние $Co_{K\alpha}$) дублетами. Отношение интенсивностей компонент K_{α_1} и K_{α_2} дублета считалось постоянным ($K_{1,2} = 0,49$) и было предварительно определено как средняя величина этого коэффициента, найденная по результатам разложения рефлексов на отдельные компоненты в интервале углов, где компоненты дублета хорошо разрешены. Коэффициент $K_{1,2}$ для медного излучения, определенный аналогичным способом, оказался равным 0,50, а характер изменения параметра α_1 с углом θ такой же, как в случае кобальтового излучения. Ясно, что зависимость параметра α_1 от θ связана в основном с проявляющимися аберрациями в их совокупности. Аналогичный характер изменения параметра асимметрии проявляется в остальных четырех моделях.

К другим общим закономерностям, выявленным в работе [8], должен быть отнесен вывод о значительном влиянии условий съемки дифрактограммы и свойств изучаемого объекта на величину параметра α . Очевидно, оптимальная величина этого параметра должна определяться исследователем для каждого конкретного случая. Если говорить об аппроксимации

Рис. II. Изменение параметра асимметрии профиля α_1 с углом θ



рентгеновских рефлексов симметричным профилем, например α -лоренцианом, то наиболее удовлетворительного соответствия реальному профилю удастся достигнуть при значениях параметра $\alpha \leq 0,1$. Легко видеть, что модифицированная функция Лоренца

$$ML = A_i [1 + (\sqrt{2} - 1)y^2]^{-2},$$

предложенная в работе [17] для аппроксимации рентгеновского профиля в диапазоне малых углов ($\sim 15^\circ \theta$), является частным случаем нашей ба-

Таблица IV

Значения S_{\min} , полученные при аппроксимации рефлексов в дифрактограмме кремния с использованием пяти моделей

Число точек в дифрактограмме	Угловое положение K_{α_1} -линии	Значение S_{\min} (пять моделей)				
		1	2	3	4	5
Медное излучение						
71	23,68	758	855	749	773	664
84	28,08	523	521	480	546	446
72	34,59	146	155	137	147	129
72	38,21	176	165	167	178	166
72	44,04	131	111	127	140	130
72	47,50	84	67	81	89	83
84	53,38	122	107	122	123	122
96	57,07	141	143	138	127	136
93	63,80	100	111	91	80	89
96	68,48	106	112	97	88	97
Кобальтовое излучение						
100	16,57	1601	1640	1585	1955	1544
80	27,75	1147	1155	1203	1219	1210
80	33,10	719	681	825	852	807
90	41,20	169	154	251	241	245
100	45,88	358	343	371	310	374
90	53,79	593	562	496	311	467
110	58,84	446	501	350	224	337
140	68,69	394	540	264	189	287
180	77,00	678	1503	471	430	530

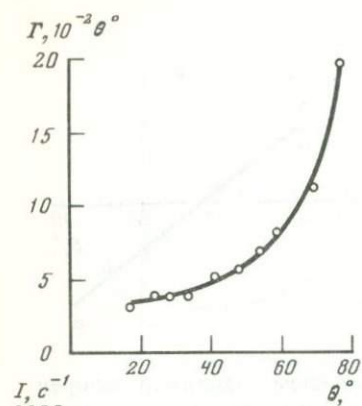


Рис. III. Зависимость полуширины компонент рефлексов от угла θ , функция вида $\Gamma(\theta) = (a \operatorname{tg}^2 \theta + b \operatorname{tg} \theta + c)^{1/2}$

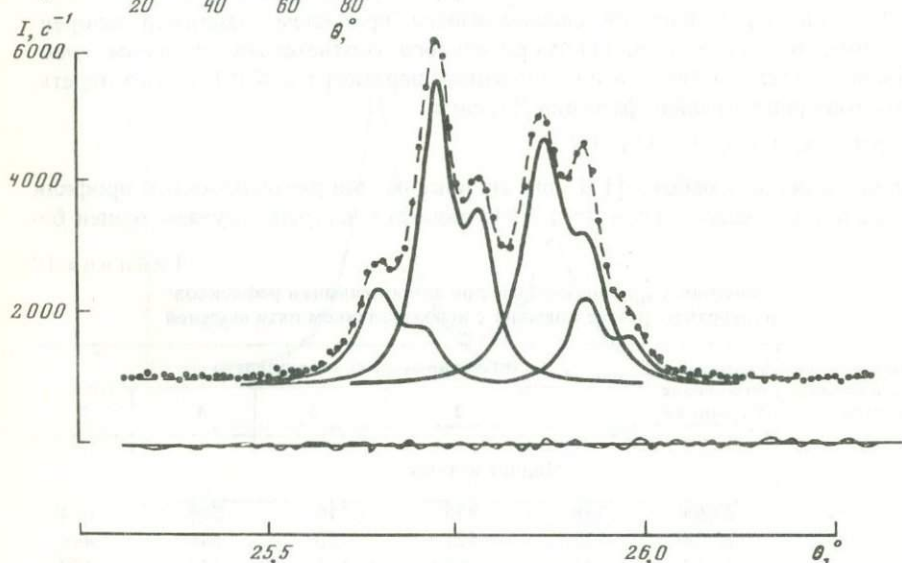


Рис. IV. Пример разложения сложного рефлекса на четыре пары компонент (фрагмент дифрактограммы моноклинного пирротина Fe_7S_8)

зовой модели (1) при $\alpha = 0,25$, которая после нормировки по полуширине выглядит следующим образом:

$$L = A_i / (1 + Z + \alpha Z^2),$$

где

$$Z = \frac{\sqrt{1 + 4\alpha} - 1}{2\alpha} y^2; \quad y = (\theta_k - \theta_i) 2/\Gamma_i.$$

Авторы работ [4, 15] функцию ML используют в более широком диапазоне углов θ . Однако, как показали наши исследования, эта функция уступает α -лоренциану, который позволяет варьировать форму профиля, приближая ее в каждом частном случае к форме реального рефлекса путем подбора оптимальной величины параметра α . Наша практика показывает, что эта оптимальная величина оказывается значительно меньше значения 0,25, фиксированного в модифицированной функции Лоренца.

Что касается полуширины рефлекса с углом θ , то эта зависимость

Параметры четырех дублетов в дифрактограмме
моноклинного пирротина Fe_7S_8

Номер рефлекса	Индекс рефлекса hkl	$\theta_{K\alpha_1}$	$A_{K\alpha_1}$	$\Gamma, ^\circ\theta$
1	$\bar{4}08$	25,6400 (10)	1341 (60)	0,053 (4)
2	$\bar{2}28$	25,7228 (4)	4377 (79)	0,046 (1)
3	228	25,8605 (7)	3438 (77)	0,056 (2)
4	408	25,9202 (15)	1221 (100)	0,047 (5)

удовлетворительно дается известным выражением [9]:

$$\Gamma(\theta) = (atg^2\theta + btg\theta + c)^{1/2}.$$

Экспериментальные значения полуширины и эта функция представлены на рис. III. Результаты получены с применением модели 1 (кобальтовое излучение).

В заключение приведем пример использования программы для разложения сложных дифрактограмм. На рис. IV представлен фрагмент дифрактограммы моноклинного пирротина Fe_7S_8 , содержащий четыре перекрывающихся дублета. Результаты разложения приведены в табл. V. Вместе с 12 параметрами четырех дублетов и уровнем фона N_0 варьировались параметры профиля α_1 и α и отношение интенсивностей K_{12} . Для последних получены следующие значения: $\alpha_1 = 0,12(6)$, $\alpha = 0,08(3)$, $K_{12} = 0,51(2)$. Приведенная на рис. IV функция ошибки указывает на хорошее соответствие принятой версии эксперименту.

ЛИТЕРАТУРА К ПРИЛОЖЕНИЮ

1. Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е. Анализ контура полосы поглощения $\nu_2 + \nu_3$ в спектрах жидкой D_2O при температурах от 20 до 350 °C // Журн. структур. химии. 1976. 17, № 6. С. 1036–1043.
2. Ван дер Варден Б.Л. Математическая статистика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 436 с.
3. Ефимов А.А., Сосновская Е.В., Томилов С.Б. Реализация метода Левенберга–Марквардта в программе MESSA для обработки ЯГР-спектров // Прикладная ядерная спектроскопия. М.: Атомиздат, 1979. Вып. 9. С. 134–143.
4. Кирик С.Д., Борисов С.В., Федотов В.Е. Программа для уточнения кристаллических структур по профилю порошковых рентгенограмм // Журн. структур. химии. 1981. 22, № 2. С. 130–134.
5. Новиков Г.В., Егоров В.К., Попов В.И., Безмен Н.И. Исследование магнитного превращения в высокотемпературном гексагональном сульфиде железа методом ЯГР // Геохимия. 1975. № 7. С. 1107–1111.
6. Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики. М.: Наука, 1969. 512 с.
7. Соколов С.Н., Силин И.Н. Нахождение минимумов функционалов методом линеаризации: Препр. ОИЯИ № Д-810, Дубна, 1961. 19 с.
8. Соколов Ю.А., Новиков Г.В. Разложение на компоненты мессбауэровских спектров и рентгеновских дифрактограмм: Препр. ОИХФ АН СССР. Черногородка, 1983. 40 с.
9. Caglioti G., Paoletti A., Ricci F.P. Chose of collimators for a crystal spectro-

meter for neutron diffraction // Nucl. Instrum. 1958. 3, N 4. P. 223-228.

10. Greenwood N.N., Whitfield H.J. Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe_2S_3) and related iron sulphides // J. Chem. Soc. A. 1968. N 7. P. 1697-1699.

11. Hafner S., Evans B., Kalvius M. Second order effects in the hyperfine field of Fe^{57} in troilite (anti-ferromagnetic FeS) // Solid State Commun. 1967. 5. P. 17-19.

12. Hall M.M., Veeraraghavan V.G., Rubin H., Winchell P.G. The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions // J. Appl. Crystallogr. 1977. 10. P. 66-68.

13. Kielkopf J.F. New approximation to the Voigt function with applications to spectral-line profile analysis // J. Opt. Soc. Amer. 1973. 63, N 8. P. 987-995.

14. Landford J.I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using Voigt function // J. Appl. Crystallogr. 1978. 11. P. 10-14.

15. Malmros G., Thomas J.O. Least-squares structure refinement based on

profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer // Ibid. 1977. 10. P. 7-11.

16. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // Ibid. 1969. 2. P. 65-71.

17. Sonneveld E.J., Visser J.M. Automatic collection of powder data from photographs // Ibid. 1975. 8. P. 1-6.

18. Suortti P., Ahtee M., Unonius L. Voigt function fit of X-ray and neutron powder diffraction profiles // Ibid. 1979. 12. P. 365-369.

19. Thiel R.C. A Mössbauer study in the troilite-pyrrhotite system. Doct. Philos. Thesis. Groningen. 1969. 68 p.

20. Wertheim G.K., Butler M.A., West K.W., Buchanon D.N.E. Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes // Rev. Sci. Instrum. 1971. 45, N 11. P.1369-1371.

21. Whiting E.E. An empirical approximation to the Voigt profile // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1968. 8, N 6. P. 1379-1384.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Г л а в а 1. Фазовые отношения в пирротиновой области системы Fe-S	6
Высокотемпературная область	6
Методы определения состава пирротинов	7
Низкотемпературные фазовые отношения	11
Метастабильные фазовые отношения	31
Г л а в а 2. Структурные разновидности пирротинов	35
Структура типа NiAs и стабильные разновидности пирротинов	35
Структурная политипия гексагональных пирротинов	41
Г л а в а 3. Исследование пирротинов методом ядерного гамма-резонанса	53
Краткие сведения из теории эффекта Мёссбауэра	54
Распределение вакансий в пирротинах	56
Магнитная структура пирротинов	66
Г л а в а 4. Механизм и кинетика химических превращений в пирротинах	77
Механизм и кинетика распада пирротинов в двухфазной области троилит-гексагональный пирротин (эксперимент)	79
Интерпретация результатов с привлечением моделей зародышеобразования и роста	93
Кинетика обратной реакции $FeS + Fe_{1-x_1}S \rightarrow Fe_{1-x_2}S$	103
Г л а в а 5. Аномалии физических свойств и сопряженные с ними фазовые превращения в пирротинах	105
Аномалии магнитной восприимчивости и бездиффузионное структурное превращение $PoI \rightleftharpoons PoII$ в пирротинах ($0,03 < x < 0,07$)	106
Превращения вблизи стехиометрического FeS	122
Фазовые превращения в пирротинах с составом, близким к $Fe_{0,9}S$	139
Заключение	152
Справочные сведения по методам синтеза пирротинов	154
Литература	160
Приложение. Методы статистической обработки экспериментальных данных в исследованиях пирротинов и превращений в них	166

2 р. 80 к.

4909