



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 548.3+544.3+537.622+549.057+549.02+549.231+549.281+549.261

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12428>**Фазовые превращения тройного сульфида железа-меди $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$ при варьировании температуры: некоторые термодинамические и кинетические аспекты**И. Г. Васильева^{1✉}, Е. Ф. Синякова², С. А. Громилов¹¹ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация²ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Пр-т Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация**Аннотация**

Тройной сульфид состава $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$, с отношением металл-сера, соответствующим строгой стехиометрии кубанита CuFe_2S_3 , рассмотрен как промежуточная фаза твердого раствора замещения с химическим беспорядком Cu и Fe катионов в упорядоченном анионном каркасе. Предложен новый подход для определения природы этого твердого раствора, изучения его устойчивости и поведения при охлаждении в широком интервале температур и длительности процесса.

Для синтеза образца использован процесс контролируемого затвердевания однородного расплава состава $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$ в квазиравновесных условиях, реализующийся получением затвердевшего зонального слитка и количественных данных о распределении Cu, Fe и S по его длине. Для обнаружения малых структурных и химических изменений использованы методы оптической и электронной микроскопии, электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, полнопрофильной рентгенографии и дифференцирующего растворения, которые были способны определять фазовое и химическое состояния образцов слитка как на макроуровне, так и с высоким уровнем пространственного разрешения.

Стратегия данного подхода выявила, что сульфид состава $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$ является промежуточной фазой системы с конечными членами кубанита CuFe_2S_3 и халькопирита CuFeS_2 , что вблизи 930 °C существует гомогенный твердый раствор халькопирита с 5 мол. % кубанита с хаотичным распределением Cu и Fe по существующим кристаллографическим позициям; что при 900 °C твердый раствор халькопирита с 6 мол. % кубанита снимает возникшие напряжения решетки через образование блочной наноструктуры; что в области 900–720 °C существует твердый раствор кубанита с 30 мол. % халькопирита, где внутри кубанитной матрицы состава $\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_2\text{S}_3$ равномерно распределены низкоразмерные кластеры со стехиометрией халькопирита.

Факторы, управляющие развитием и устойчивостью твердых растворов, обсуждаются с учетом полиморфизма халькопирита. Рассмотрена полезность новых данных для синтеза магнитных наноразмерных Cu-Fe-сульфидных материалов и технологических процессов переработки сульфидных руд, богатых медью.

Ключевые слова: система Cu-Fe-S, направленная кристаллизация, твердые растворы, упорядочение

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН № 121031700315-2 и государственному заданию Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН № 122041400237-8.

Благодарности: Исследования методом сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии были выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

✉ Васильева Инга Григорьевна, e-mail: kamars@niic.nsc.ru

© Васильева И. Г., Синякова Е. Ф., Громилов С. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Васильева И. Г., Синякова Е. Ф., Громилов С. А. Фазовые превращения тройного сульфида железа-меди $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$ при варьировании температуры: некоторые термодинамические и кинетические аспекты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 706–715. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12428>

For citation: Vasilyeva I. G., Sinyakova E. F., Gromilov S. A. Phase transformations of ternary copper iron sulfide $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$ under temperature variations: thermodynamic and kinetic aspects *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 706–715. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12428>

1. Введение

В последнее время тройные сульфиды, CuFe_2S_3 и CuFeS_2 , особенно в наноразмерном состоянии, привлекают внимание своими магнитными и полупроводниковыми свойствами с перспективой быть полезными материалами при развитии информационных технологий [1–3]. Они же, как основные минералы богатых медью сульфидных руд, являются основными поставщиками цветных металлов [4–6]. Тех и других объединяет общность процессов формирования в виде расплавленной кристаллизации с последующими при охлаждении твердофазными превращениями закристаллизованного продукта. С этих позиций кубанит CuFe_2S_3 и халькопирит CuFeS_2 представляют уникальный класс объектов, где наряду со стабильными полиморфными фазами существует большое число метастабильных структурных форм с катионным распределением, зависящим от кинетики охлаждения [4–6]. Это структурное многообразие обеспечивает и широкую вариацию свойств тройных сульфидов; поэтому фундаментальные знания об эволюции твердофазных процессов востребованы как для целенаправленного синтеза новых материалов, так и для эффективной технологии переработки природных минеральных ассоциаций.

Основу знаний о твердофазных превращениях кубанита и халькопирита составляют, в основном, многочисленные исследования природных минералов, являющихся конечными продуктами процесса кристаллизации, совместно с изучением промежуточных состояний, используя синтетические аналоги и метод отжига и закалки. На сегодня хорошо изучены превращения низкотемпературного ромбического кубанита CuFe_2S_3 ($R\bar{3}m$ $a = 6.46 \text{ \AA}$, $b = 11.12 \text{ \AA}$, $c = 6.23 \text{ \AA}$) в высокотемпературный кубический полиморф ($F\bar{4}3m$ $a = 5.29 \text{ \AA}$). Обратный переход, как известно, кинетически заторможен и не реализуется в лабораторных условиях. В природной обстановке, напротив, ассоциация ромбический кубанит – халькопирит является стабильной, где выход на равновесие при 300–400 °C требует времени от 1 года до 10 лет [4, 5]. Как альтернатива полиморфному переходу найден метастабильный процесс выделения из кубанита тетрагонального халькопирита

[4, 7–10] или его же вместе с моносulfидом железа по реакции: $\text{CuFe}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}$ [11]. Данные об этих процессах традиционно получают при изучении микроструктуры минералов и их аналогов методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгеновской дифракцией. При этом ограниченность диагностической функции этих методов очевидна, и она была не раз предметом обсуждения [1, 4, 9–10], а длительные изотермические отжиги вблизи равновесных для тетрагонального халькопирита температур практически исключают возможность изучать высокотемпературные маломасштабные превращения типа порядок-беспорядок, в том числе и процессы с участием высокотемпературной кубической формы халькопирита. Высокотемпературный полиморф халькопирита с полностью разупорядоченной по катионам кубической структурой ($F\bar{4}3m$ $a = 5.29 \text{ \AA}$) был обнаружен в эксперименте *in situ* с просвечивающей электронной микроскопией (ТЭМ) [12, 13]. Критическая температура перехода тетрагонального CuFeS_2 в кубическую фазу была определена как 557 °C комплексом методов, включая порошковую, нейтронную и рентгеновскую дифракцию, термический анализ, магнитные и электронно-транспортные измерения в условиях полной сохранности строгой стехиометрии обеих фаз [11, 14]. Поскольку фазовые превращения пары кубический халькопирит – кубический кубанит в поле высоких температур зависимы от стехиометрии взаимодействующих фаз, их изучение требует грамотной организации эксперимента, а при полном совпадении симметрии и параметров решеток этих фаз требуются и эффективные методы обнаружения первого в смеси вторым и, тем более, если он выделяется в дисперсном состоянии внутри кубической матрицы кубанита. Так, в *in situ* ТЭМ эксперименте в охлажденном от высоких температур кубическом кубаните обнаружены ламели с выделенными мелкодисперсными частицами, а дифракционная картина этого состояния точно повторяет исходную [15]. К сожалению, в исследовании переходов беспорядок-порядок для тройных Cu-Fe-сульфидов возможности ТЭМ эксперимента ограничены не столько трудностями

приготовления образцов, сколько воздействием излучения, ведущего к потере серы, и, следовательно, к изменению характеристик превращений. Поэтому при изучении высокотемпературных превращений затвердевшего расплава состава $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$ были использованы как новый метод синтеза образца, так и диагностики его мало масштабных структурных изменений. Образец в виде слитка был получен методом консервативной направленной кристаллизации с прохождением затвердевшего расплава в разном температурном режиме с разной длительностью охлаждения. Расчет количественного распределения элементов Cu, Fe и S вдоль длины закристаллизованного слитка обеспечивал данными о Cu/Fe соотношении в момент кристаллизации и о валовых составах образцов, меняющихся по длине слитка. Суть метода кристаллизации изложена в [16, 17], его эффективность при изучении распада стехиометрического кубанита CuFe_2S_3 показана в [20]. Фрагменты равновесных T - x диаграмм в области составов, прилегающих к составам CuFe_2S_3 и $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$, показаны в [18, 19]. Для изучения тонких структурных превращений, наряду с традиционными методами, использован нетрадиционный безэталонный метод дифференцирующего растворения (ДР). Он надежно идентифицировал структурно одинаковые фазы по их различию в химической активности, обусловленной различием в составах и, следовательно, во внутреннем устройстве. Основы ДР метода изложены в [21, 22] с демонстрацией его способности идентифицировать фазы по составу без использования фазовых стандартов, будь они неизвестными, аморфными или низкоразмерными, имея тем преимущество перед рентгенофазовым методом (РФА), особенно в случае образцов со сложным пространственным устройством. Сканируя состав с разрешением $5 \text{ \AA}/\text{cm}^2$, ДР чувствителен и к пространственной химической неоднородности фаз, и обнаруживая различия в ее внутреннем устройстве, он, по сути, выполняет функцию ТЭМ, которая фиксирует тонкие структурные изменения этого устройства.

2. Экспериментальная часть

Направленная кристаллизация методом Бриджмена–Стокбаргера расплава состава Fe 32.5, Cu 18.5, S 49.0 ат. % проведена опусканием ампулы с гомогенным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью $2.3 \cdot 10^{-8}$ м/с и закалкой ампулы на воздухе со скоростью

~ 100 град/мин, когда ее конец достигал 720 °С. Такой режим охлаждения, как было сообщено ранее, практически соответствует равновесному режиму природной кристаллизации минералов [5]. Слиток длиной 70 мм и диаметром 7 мм разрезан на 14 шайб, анализ которых стал основой кинетической диаграммы типа время-температура-превращение. Изменения морфологии, фазового и химического состояния полированных шайб осуществляли пошаговым сканированием поверхности, используя оптическую и электронную микроскопию. Средний (сканирование площадей $\sim 2 \text{ мм}^2$) и локальный составы морфологически и геометрически разных компонентов определяли по методикам разработанным в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН с использованием энерго-дисперсионной спектроскопии (SEM-EDS) на микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding), оснащенный системами микроанализа INCA Energy 450+ X-Max 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd). Погрешность определения основных элементов составляла 0.1–0.3 мас.%. Состав фаз размером ~ 5 мкм определен по единичным измерениям с относительной ошибкой по элементам 1–2 %.

РФА выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 при 20 °С, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, диапазон 20 – 75 ° 2θ , скорость сканирования 0.1 °/мин, стандарты Si и LaB_6 . По истиранию, тонкие слои образца размещали на полированной стороне стандартной кюветы. Идентификация фаз проведена с использованием базы данных ICSD, № 42105 для CuFe_2S_3 ; № 28894 для CuFeS_2 и № 42487 для FeS [23]; полное уточнение профиля дифрактограмм проведено по программе Powder Cell [24].

В ДР эксперименте (рис. 1а) последовательное растворение фаз обеспечивал поток растворителя с постепенно возрастающей концентрацией от 3N HNO_3 при 40 °С к 6N HNO_3 при 85 °С. Фазы с разными химическими потенциалами растворяются последовательно, как только их потенциалы сравниваются с потенциалом растворителя. Раствор подается в реактор порциями с постоянной скоростью, и каждая порция с растворенным 5 \AA поверхностным слоем образца поступает в детектор-анализатор АСП АЭС, где одновременно определяются количества Cu, Fe и S элементов. Кинетические кривые растворения элементов и их стехиограммы, как попарные атомные отношения элементов образца, строятся по данным анализа 50–200 порций раствора, а программно-обработанные первичные данные

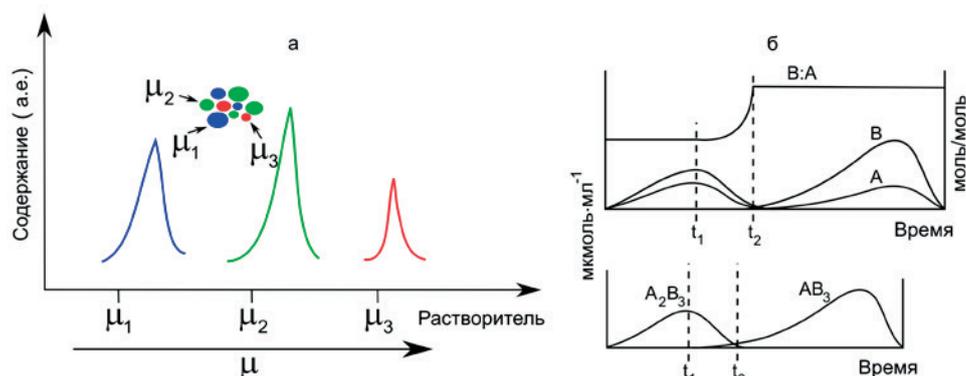


Рис. 1. Основы метода ДР: последовательность растворения фаз согласно химическим потенциалам μ (а); растворение модельной смеси $\text{A}_2\text{B}_3 + \text{AB}_3$ (б): А, В – кинетические кривые растворения элементов и линия В:А стехиограммы (верх), кинетические кривые растворения фаз A_2B_3 и AB_3 (низ)

трансформируются в данные о числе фаз, их составах, количествах и пространственной однородности, что показано на примере растворения модельной смеси фаз $\text{A}_2\text{B}_3 + \text{AB}_3$ (рис. 1б).

3. Результаты и обсуждение

Ранее в работе [6] методом направленной кристаллизации расплава состава Fe 32.5, Cu 18.5, S 49.0 ат. % и термического анализа специально синтезированных образцов вдоль пути кристаллизации построен участок $\text{Cu}_{0.19}\text{Fe}_{0.33}\text{S}_{0.48} - \text{Cu}_{0.31}\text{Fe}_{0.23}\text{S}_{0.46}$ диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S (рис. 2) Полученные данные свидетельствуют о существовании в этом разрезе соединения постоянного состава $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$ – нестехиометрического кубанита (icb^*), которое может находиться в равновесии с расплавом.

Однако два факта – катионное замещение части железа медью без смены отношения металл – серы и известная из [5, 6] способность высокотемпературного кубического твердого раствора iss тройной системы Cu-Fe-S взаимодействовать с халькопиритом такой же структуры, говорят о другой природе этого сульфида. Перевод валового состава $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$ в кристаллохимический состав $\text{CuFe}_{1.73}\text{S}_{2.73}$ отражает факт катионного замещения при сохранности анионного каркаса кубанита, и химический беспорядок, который приводит к существованию твердых растворов замещения с переменными содержаниями Cu и Fe элементов. С позиций кристаллохимии состав $\text{CuFe}_{1.73}\text{S}_{2.73}$ трансформируется в фазу твердого раствора состава $0.73\text{CuFe}_2\text{S}_3 \cdot 0.27\text{CuFeS}_2$, где конечными членами системы являются кубанит и халькопирит. Цель работы состояла в доказательном подтверждении природы твердого раствора, определении его устойчивости и поведения в широком интервале температур и времени охлаждения.

На рис. 3 представлен режим охлаждения слитка, по сути - кинетическая диаграмма высокотемпературных субсолидусных превращений затвердевшего расплава $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$. Слиток имеет три разные по макро-состоянию зоны, где II и III являются объектами нашего исследования. Цифры на рисунке отражают номера шайб разрезанного слитка, и их временное пребывание в температурных полях легко прослеживается из самого рисунка. Серия микрофотографий поверхности полированных шайб под оптическим и электронным микроскопами показана на рис. 4. Микроструктура образца 0.56 была типична для всех образцов зоны II, микроструктуры образцов 0.96 и 1.0 из зоны III отличались друг от друга и от микроструктуры образцов зоны II. По данным оптической микроскопии все образ-

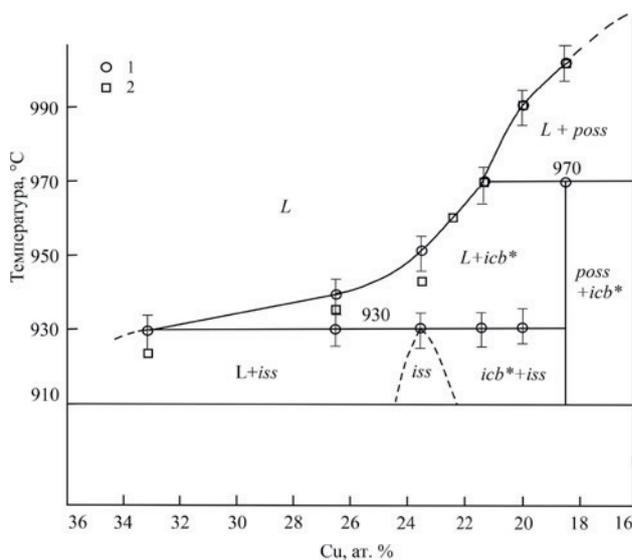


Рис. 2. Политермический разрез вдоль направления $\text{Cu}_{0.19}\text{Fe}_{0.33}\text{S}_{0.48} - \text{Cu}_{0.31}\text{Fe}_{0.23}\text{S}_{0.46}$ [19]. L – сульфидный расплав, poss – $(\text{Fe,Cu})\text{S}_{1.04}$, icb^* – $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{2.0}\text{S}_{3.0}$, iss – $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{1.2}\text{S}_{2.0}$

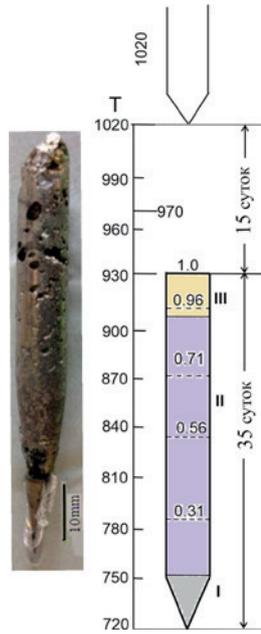


Рис. 3. Слиток (слева) и кинетическая диаграмма (справа)

цы, кроме 0.96, на макроуровне однофазны согласно одинаковости цвета и отражательной способности. Образец 0.96 состоит из разно-размерных доменов светлого и темного цвета, обуслов-

ленных их разными составами и внутренними устройствами (рис. 4б, в). По данным электронной микроскопии микроструктура всех образцов не показывает дифракционного контраста и не имеет явных признаков распада, проявляющихся обычно в виде ламелей, каемок, микровключений (рис. 4д-з). Высокая точность определения среднего состава шайб, основанная на большом массиве данных РСМА, полученных с помощью ЭДС, и суммой определенных концентраций элементов практически равной 100 %, обеспечивает корректность перевода валового состава в соответствующую кристаллохимическую формулу.

В табл. 1 показаны валовые и кристаллохимические составы всех образцов, где видно постоянство состава образцов зоны II и их отличие от таковых образцов 0.96 и 1.0 из зоны III. Два последних состава лишь слегка различаются друг от друга. Согласно кристаллохимическим формулам, в зоне II реализуется твердый раствор на основе кубанита, в котором растворено до 30 мол. % халькопирита; во-втором, основу составляет халькопирит, в котором растворено 5 и 6 мол. % кубанита. Состояние твердых растворов поддерживается свойствами гомогенной микроструктуры этих образцов.

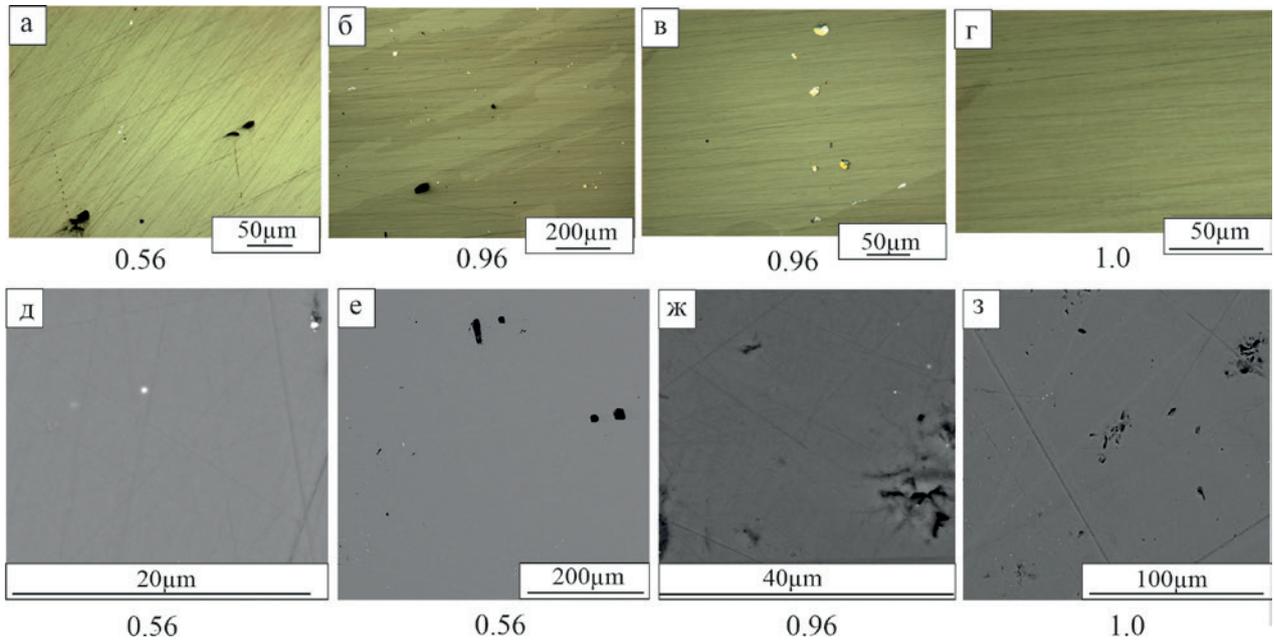


Рис. 4. Микроструктура образцов 0.56, 0.96 и 1.0 в отраженном свете (а–г) и в отраженных электронах (д–з)

Таблица 1. Изменение среднего состава по длине слитка в зонах II и III

Образцы	0.31	0.56	0.71	0.83	0.95	0.96	1.0
Состав	$CuFe_{1.73}S_{2.6}$	$CuFe_{1.73}S_{2.6}$	$CuFe_{1.73}S_{2.6}$	$CuFe_{1.73}S_{2.6}$	$CuFe_{1.73}S_{2.6}$	$CuFe_{1.20}S_{2.08}$	$CuFe_{1.18}S_{2.05}$
Твердые растворы	$0.7CuFe_2S_3 \cdot 0.3CuFeS_2$					$0.95CuFeS_2 \cdot 0.05CuFe_2S_3$	

На однофазное состояние образцов указывает и дифракционный эксперимент, выполненный на представительных по массе образцах 0.31–0.71, 0.96 и 1.0 (табл. 2). Достаточно воспроизводимые дифрактограммы разных частей шлифов и данные полнопрофильного анализа демонстрируют один тип кубической структуры $F\bar{4}3m$ образцов 0.56, 0.96 и 1.0 (рис. 5). Различие проявляется лишь в параметре решетки и специфическом изменении относительной интенсивности дифракционного пика (220). Наибольший параметр решетки у образца 1.0, при переходе к образцам 0.96 и 0.56 он снижается, достигая наименьшего у той части образца 0.96, которая прилегала к границе с зоной III. Традиционно изменение параметра решетки кубического кубанита связывают с наличием микроискажений, деформирующих решетку [8–10, 25, 26]. В нашем эксперименте изменение параметров решетки вызывает значимое изменение отношения Cu:Fe элементов и, следовательно, с разным характером их распределения среди соответствующих кристаллографических позиций. Специфический профиль пика (220), в виде пьедестального уширения, присущ образцам зоны II и граничной части образца 0.96. Поскольку эту специфику могут вызывать разные типы локальных нарушений структуры, надежность интерпретации рентгенографических данных обеспечивали результаты ДР метода, который также выполнял функции фазового анализа, растворяя представительные по массе образцы.

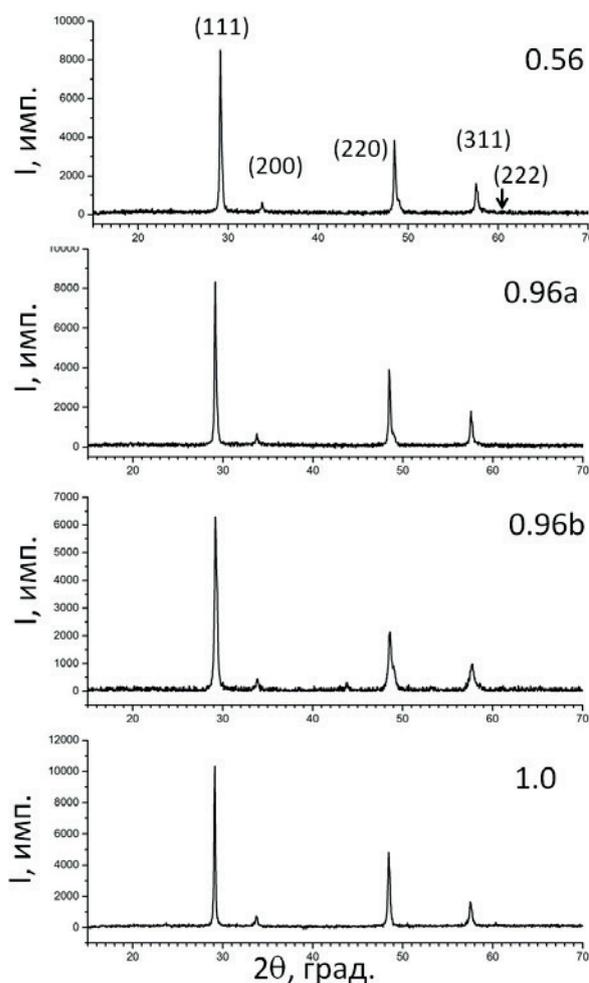


Рис. 5. Дифрактограммы порошковых образцов 0.56, 0.96а, 0.96б и 1.0

Таблица 2. Структурные характеристики образцов 0.56, 0.96, 1.0

	111	200	220	311*
Образец 0.56 ($a = 5.307 \text{ \AA}$)				
2q	29.126	33.757	48.470 _{дв} **	57.549
$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	3.063	2.653	1.877	1.600
FWHM, °	0.18	0.19	0.19	0.21
Образец 1.0 ($a = 5.312 \text{ \AA}$)				
2q	29.089	33.719	48.422	57.498
$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	3.067	2.656	1.878	1.602
FWHM, °	0.13	0.20	0.20	0.24
Образец 0.96а ($a = 5.307 \text{ \AA}$)				
2q	29.121	33.738	48.478 _{дв} **	57.555
$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	3.064	2.655	1.876	1.600
FWHM, °	0.17	0.19	0.17	0.18
Образец 0.96б ($a = 5.298 \text{ \AA}$)				
2q	29.197	33.802	48.570 _{дв} **	57.659
$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	3.056	2.649	1.873	1.597
FWHM, °	0.29	0.29	0.44	0.54

* Линия использована для определения параметра элементарной ячейки. ** Двойная линия

Кинетические кривые растворения элементов Cu, Fe, S образца 1.0 состоят из одного пика, его Cu:Fe стехиограмма линейна, постоянна во времени полного растворения образца и равна 0.84. Соотнесение количеств Cu и Fe с количеством S дает химическую формулу $\text{CuFe}_{1.19}\text{S}_2$, и содержание этой пространственно-однородной фазы составляет 94 ± 4 мас. % (рис. 6б). Растворение образца 0.96 также отражает растворение одной фазы (содержание 92 ± 4 мас. %), но на кинетической кривой растворения элементов имеется три пика, а линейная Cu:Fe стехиограмма плавно переходит от начальной величины 0.85 к величине 0.81 в конце растворения (рис. 6а). Выведенный состав фазы как $\text{CuFe}_{1.20-1.25}\text{S}_2$ отражает химическую гетерогенность образца, имеющего области, различающиеся составами. Образец 0.56 с другим валовым составом, $\text{CuFe}_{1.78}\text{S}_{2.7}$, и он растворяется по-другому. Его кинетические кривые растворения имеют несколько пиков, а на Cu:Fe появляются два линейных фрагмента разной протяженности: первый фрагмент $\text{Cu}_{0.8 \pm 0.1}\text{Fe}_1$ построен по 30 точкам анализа, второй, $\text{Cu}_{0.47 \pm 0.04}\text{Fe}_1$ – по 114 точкам (рис. 7а). Оба фрагмента, пересчитанные с учетом серы, указывают на присутствие в образце основной фазы (83 мас. %) с составом стехиометрического кубанита и наночастиц (13 мас. %) с составом стехиометрического халькопирита, и значит, упорядоченного строения. Для наноразмерных частиц состав является характеристичным признаком фазы. Расположение площади пика халькопирита внутри площади пика кубанита, как и обнаруживаемое химическое разнообразие каждой порции раствора снятого тонкого поверхност-

ного слоя образца, означают равномерное распределение наночастиц халькопирита в матрице кубанита. Определение размерности, формы наночастиц, как и поверхности их раздела с матрицей, остается вне возможности ДР метода.

Суммарная информация всех диагностических методов, приложенных к образцам 0.56, 0.96 и 1.0, позволила рассмотреть последовательность превращений затвердевших расплавов в условиях охлаждения. Образец 1.0 с валовым составом $\text{CuFe}_{1.19}\text{S}_{2.04}$ кристаллизовался из расплава с отношением Cu/Fe = 0.71 и достаточно коротко охлаждался при температурах, близких к 930°C ; на уровне пространственного разрешения используемых методов он представляет собой единую, химически и структурно гомогенную фазу на основе CuFeS_2 , и его состав отклонился в пределах области гомогенности в сторону CuFe_2S_3 на 5 мол. %. С повышением разрешения не исключено обнаружение квазигомогенного состояния с наличием ассоциаций. Ранее, не зная существования кубического халькопирита, наблюдаемое гомогенное состояние смеси $0.7 \cdot \text{CuFeS}_2 + 0.3 \cdot \text{CuFe}_2\text{S}_3$ в области высоких температур идентифицировали как фазу тетрагонального халькопирита, обогащенную железом [25]. Отсюда следует, что при исследовании механизмов твердофазных превращений Cu-Fe-сульфидных фаз проблемы, связанные с недостатком ключевых данных, позволяющих интерпретировать корректно фазовые и химические превращения, встречаются достаточно часто.

Образец 0.96 валового состава $\text{CuFe}_{1.21}\text{S}_{2.07}$ с химически разными доменами, не фиксируемые дифрактограммой, демонстрирует начало

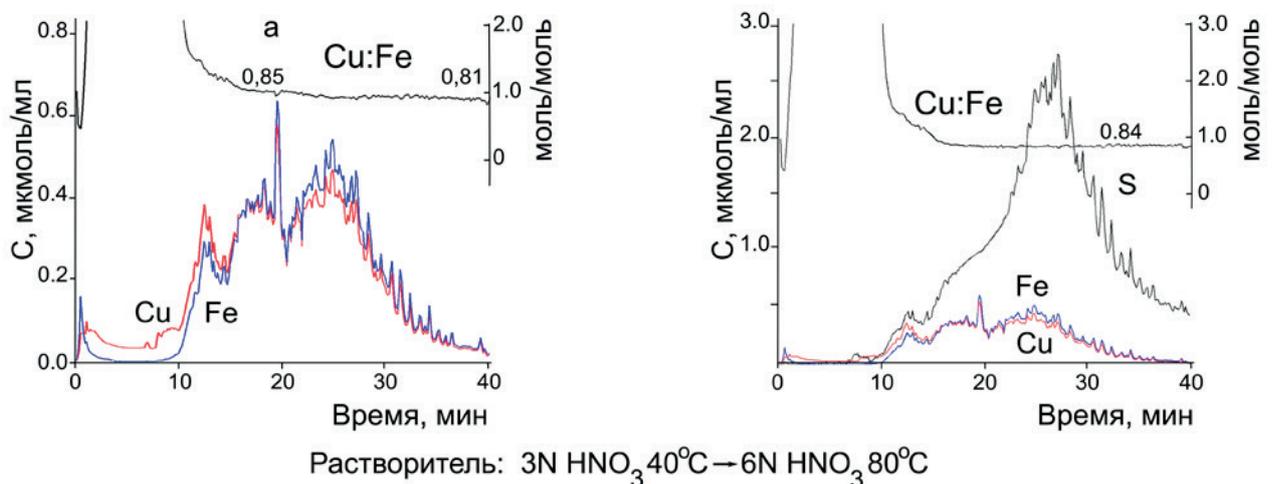


Рис. 6. Кинетические кривые растворения Cu, Fe, S элементов и стехиограммы Cu:Fe образцов 0.96 (а) и 1.0 (б)

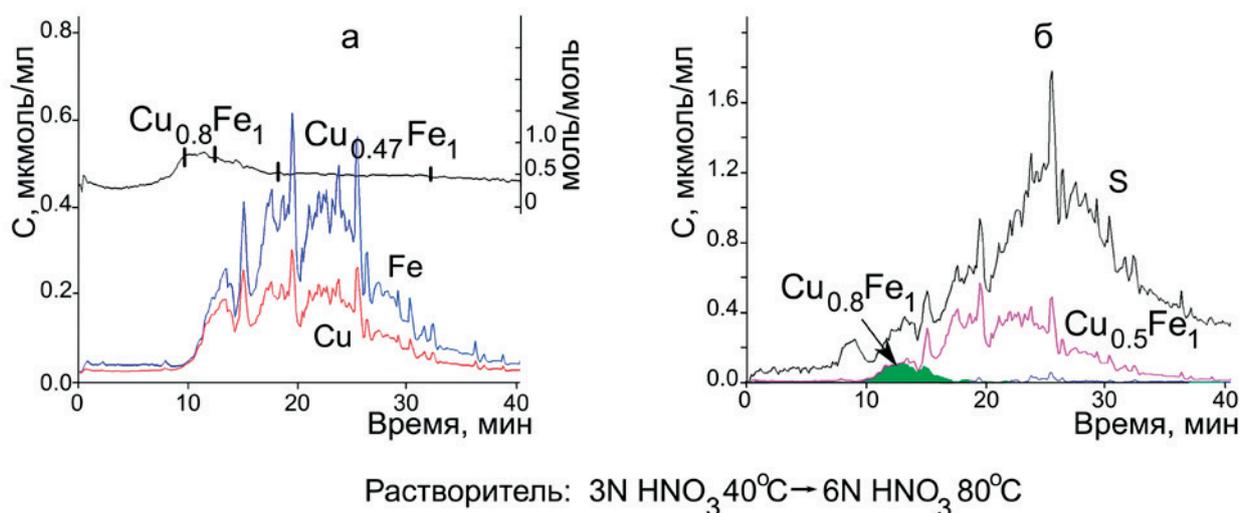


Рис. 7. Кинетические кривые растворения Cu, Fe, S элементов и линейные фрагменты стехиограммы Cu:Fe отмеченные штрихами (а); кинетические кривые растворения фаз халькопирита и кубанита (б)

процесса упорядочения с занятием катионами Cu и Fe топологически неэквивалентных позиций кубической структуры. Согласно кинетической диаграмме (рис. 3), формирование этого состояния проходило в протяженный период времени охлаждения, необходимого для миграции катионов через сульфидную решетку. Это самая ранняя стадия процесса распада твердого раствора, которая обычно скрытна и не улавливаема по причине мелкомасштабного изменения состояния гомогенного твердого раствора. Она связана с упорядочением катионов без изменения структуры, но с изменением длин связи, зависящих от характера распределения катионов, разнозарядных, но близких по радиусам ($\text{Cu}_4^{+1} = 0.74\text{\AA}$, $\text{Fe}_4^{+3} = 0.77\text{\AA}$). Характер изменения параметров решетки образца 0.96 относительно образца 1.0 показан в табл. 2. Обнаружение ранней стадии упорядочения - принципиально важный результат, поскольку новое внутреннее устройство упорядоченного состояния формирует систему и других физико-химических свойств, и, следовательно, других характеристик полиморфного перехода кубического халькопирита в тетрагональный.

Однородный по отражательным и дифракционным свойствам образец 0.56 по данным ДР является гетерогенным на микроуровне: в матрице кубанита обнаружены низко размерные кластеры халькопирита, возникшие во многих специфических центрах решетки. Размер таких дисперсных образований, выделяющихся из кубанита при охлаждении от самых высоких температур, определенный в ТЭМ эксперименте, составляет несколько нм [3, 15]. В нашем экспе-

рименте низкая размерность кластеров указывает на заторможенность процесса зародышеобразования и роста. Поэтому СЭМ эксперимент не обнаруживает каких-либо признаков распада твердого раствора во всех образцах второй зоны, даже охлажденных длительно и в поле более низких температур, рис. 4. Кластеры также не обнаруживаются рентгеном, но их появление вызывает изменение межплоскостных расстояний, приводящих к уширению пика (220). Природа уширения пика была предметом обсуждения в ряде работ [8, 9, 14, 26, 27]. Большинство авторов сходятся во мнении, что его появление обусловлено образованием структур срастания кубанита с халькопиритом за счет слияния пика с $d = 1.862$, родного для чистого кубического кубанита, с пиком $d = 1.878$, относящемся к структуре срастания. Мы полагаем, что кластеры кубического халькопирита, образуя с кубической матрицей микро размерные структуры, находящиеся в напряженном состоянии, увеличивают тем объем решетки. Это метастабильное состояние сохраняется и после длительного отжига при температуре 400 °C, находясь уже в поле стабильности тетрагонального халькопирита, рис. 4е. О стабильности этого твердого раствора говорят и два других известных факта: что добавка кубанита к халькопириту снижает температуру его полиморфного перехода от 570 до 400 °C известно из [26], а кинетическая заторможенность реконструктивного полиморфного перехода халькопирита идет очень медленно и постепенно с упорядочением кубической структуры и диссимметризацией по типу $F\bar{4}3m \rightarrow P\bar{4}3m \rightarrow I\bar{4}3m \rightarrow P\bar{4}2m$ [12].

В итоге, нами получены хорошо обоснованные и согласованные данные о ранних стадиях распада твердого раствора $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$. Старт задает процесс катионного упорядочения с образованием различных по составу и внутреннему устройству доменов без прерывания поверхности раздела, а далее следует распад с формированием устойчивой в широком поле температур метастабильной и, видимо когерентной, наноструктуры двух сосуществующих кубических фаз халькопирита и кубанита.

4. Заключение

Предложен методологический подход к решению сложной проблемы определения природы начальных стадий превращений промежуточной фазы кубического твердого раствора $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$ при охлаждении. В эксперименте акцент сделан на развитие диагностических методов определения текстурных взаимоотношений, состава и структуры образцов с высоким пространственным разрешением в функции термодинамических и кинетических условий охлаждения. Это привело к пониманию механизма процесса, который включает стадии катионного упорядочения с последующим формированием устойчивого метастабильного твердого раствора наноразмерных кластеров кубического халькопирита в матрице кубического кубанита. Такая форма сосуществования двух разных по составу фаз, наделяющая твердый раствор новыми свойствами, является важным результатом и полезным для дальнейшей разработки как новых магнитных сульфидных наноматериалов, так и для технологии переработки Cu-Fe-сульфидных руд.

Заявленный вклад авторов

Васильева И. Г. – развитие методологии, концепция и проведение исследования, написание и редактирование статьи, итоговые выводы. Снякова Е. Ф. – развитие методологии, выполнение экспериментального исследования и описание результатов, редактирование текста. Громилов С. А. проведение рентгенофазового анализа и расшифровка результатов, написание теста.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Lyubutin I. S., Lin C.-R., Starchikov S. S., ... Wang S.-C. Synthesis, structural and magnetic properties of self-organized single-crystalline nanobricks of chalcopyrite CuFeS_2 . *Acta Materialia*. 2013;61(11): 3956–3962. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.009>
2. Lyubutin I. S., Lin C.-R., Starchikov S. S., Siao Y.-J., Tseng Y.-T. Synthesis, structural and electronic properties of monodispersed self-organized single crystalline nanobricks of isocubanite CuFe_2S_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2015;221: 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.10.006>
3. Старчиков С. С. *Магнитные, структурные и электронные свойства наночастиц сульфидов и оксидов железа с различной кристаллической структурой*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва: Наука; 2015, 18 с. Режим доступа: https://www.crys.ras.ru/dissertations/Starchikov/Starchikov_avtoref.pdf
4. Putnis A., McConnel J. D. C. *Principle of mineral behavior*. Oxford-London-Edinburg-Boston-Melbourne: Blackwell Scientific Publications; 1980, 272 p.
5. Vaughan D. J., Craig J. R. *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambridge, UK: Cambridge Earth Science Series; Cambridge University Press: 1978, 493 p.
6. *Sulfide mineralogy and geochemistry*. D. J. Vaughan (ed.), Volume 61 in the series *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. <https://doi.org/10.1515/9781501509490>
7. Berger E. L., Keller L. P., Lauretta D. S. An experimental study of the formation of cubanite (CuFe_2S_3) in primitive meteorites. *Meteoritics and Planetary Science*. 2015;50: 1–14. <https://doi.org/10.1111/maps.12399>
8. Cabri L. J., Hall S. R., Szymanski J. T., Stewart J. M. On the transformation of cubanite. *Canadian Mineralogist*. 1973;12: 33–38.
9. René C., Cervelle B., Cesbron F., Oudin E., Picot P., Pillard F. Isocubanite, a new definition of the cubic polymorph of cubanite CuFe_2S_3 . *Mineralogical Magazine*. 1988;52: 509–514. <https://doi.org/10.1180/minmag.1988.052.367.10>
10. Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *Journal of Petrology*. 1966;7: 454–488. <https://doi.org/10.1093/petrology/7.3.454>
11. Pruseth K. L., Mishra B., Bernhardt H. J. An experimental study on cubanite irreversibility: implications for natural chalcopyrite–cubanite intergrowths. *European Journal of Mineralogy*. 1999;11(3): 471–476. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/3/0471>
12. Putnis A., McConnel J. D. C. The transformation behavior of metal-enriched chalcopyrite. *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 1976;58: 127–136. <https://doi.org/10.1007/bf00382181>
13. Putnis A. Talnakhite and Mooihoekite: the accessibility of ordered structures in the metal-rich region around chalcopyrite. *Canadian Mineralogist*. 1978;16: 23–30.
14. Engin T. E., Powel A. B., Hull S. A high temperature diffraction-resistance study of chalcopyrite CuFeS_2 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184: 2272–2277. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.036>
15. Putnis A. Electron microscope study of phase transformations in cubanite. *Physics and Chemistry of*

Minerals. 1977;1: 335–349. <https://doi.org/10.1007/bf00308844>

16. Kosyakov V. I. Possible usage of directional crystallization for solving petrological problems. *Russian Geology and Geophysics*. 1998;39(9): 1245–1256.

17. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. Directional crystallization of Fe–Ni sulfide melts within the crystallization field of monosulfide solid solution. *Geochemistry International*. 2005;43(4): 372–85.

18. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. Melt crystallization of CuFe_2S_3 in the Cu–Fe–S system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;115: 511–516. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>

19. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. A. Study of crystallization of nonstoichiometric isocubanite $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{2.0}\text{S}_{3.0}$ from melt in the system Cu–Fe–S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017;129(2): 623–628. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>

20. Васильева И. Г., Сinyaкова Е. Ф., Громилов С. А. Структурные и химические превращения изокубанита CuFe_2S_3 при охлаждении от момента плавления. *Журнал структурной химии*. 2024;65(5): 127132 (1–15). https://doi.org/10.26902/jsc_id127132

21. Малахов В. В., Васильева И. Г. Стехиография и химические методы фазового анализа многоэлементных, многофазовых веществ и материалов (обзор). *Успехи химии*. 2008;77: 370–391. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003737>

22. Малахов В. В., Васильева И. Г. *Стехиография: эволюция твердофазных реакций. Новые принципы исследования, приготовления и характеристики функциональных материалов*. Новосибирск: СО РАН; 2023. 251 с.

23. *Inorganic crystal structure database. D–1754*. Eggenstein–Leopoldshafen: Germany. 2022.

24. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996;29: 301–303. <https://doi.org/10.1107/s0021889895014920>

25. Cabri L. J., Hall S. R., Szymanski J. T., Stewart J. M. On the transformation of cubanite. *Canadian Minerologist*. 1973;12: 33–38.

26. Dutrizac J. E. Reactions in cubanite and chalcopyrite. *Canadian Minerologist*. 1976; 14, 172–18

Информация об авторах

Васильева Инга Григорьевна, д. х. н., вед. н. с. Института неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева (Новосибирск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-4045-9820>
kamars@niic.nsc.ru

Сinyaкова Елена Федоровна, д. г.-м. н., вед. н. с. Института геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева (Новосибирск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-6288-3425>
efsin@igm.nsc.ru

Громилов Сергей Александрович, д. ф.-м., вед. н. с. Института неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева (Новосибирск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-1993-5159>
grom@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.06.2024; одобрена после рецензирования 31.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.