

Особенности термического расширения пирита на воздухе

А. М. Клюшников, Е. Н. Селиванов, С. М. Пикалов

Методами атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеновской порошковой дифракции, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследован состав природного пирита. По данным высокотемпературного рентгенофазового анализа изучены фазовые превращения измельчённого (< 0,1 мм) образца на воздухе. Показано, что нагрев пирита до 500 °С ведёт к его окислению с образованием смеси магнетита (до 44,5 масс. %) и гематита (до 55,5 масс. %). Низкая температура воспламенения (360 – 400 °С) возможна из-за окисления примесной серы. С использованием результатов полнопрофильного анализа дифракционных данных, выполненного методом Ритвельда, определены параметры элементарной ячейки и рассчитаны коэффициенты термического расширения пирита. Предложены эмпирические уравнения, описывающие изменение периода решётки пирита при нагреве на воздухе в интервале температур 20 – 380 °С. Значение линейного коэффициента термического расширения пирита — $9,72 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, близко к известным оценкам. Выше 234 °С отмечено действие химического фактора, которое вблизи 380 °С повышает коэффициент термического расширения до $62,96 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Показано, что значительное увеличение межатомных расстояний может повлиять на адсорбционную способность минерала, определяющую его каталитическую активность применительно к разложению оксидов азота.

Ключевые слова: пирит, окисление, параметры элементарной ячейки, термическое расширение, коэффициент термического расширения.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-8-44-54

Введение

Одним из наиболее распространённых в природе сульфидов железа является пирит — минерал кубической сингонии с общей формулой $\text{FeS}_{2 \pm x}$. Соотношение атомов S:Fe в молекуле $\text{FeS}_{2 \pm x}$ варьируется в интервале 1,74 – 2,08 [1, 2]. Пирит обычно содержит множество примесных элементов в виде изоморфных или механических включений [3]. Строение пирита достаточно хорошо изучено [3, 4]. Изображение его структуры, визуализированное с помощью программы Vesta [5], представлено на рис. 1.

Применение природного пирита в сфере аккумулирования и преобразования солнечной энергии [6, 7] ограничено, однако существуют перспективы его использования при каталитическом разложении оксидов азота в промышленных газовых выбросах. В работе [8] показано, что денитрифи-

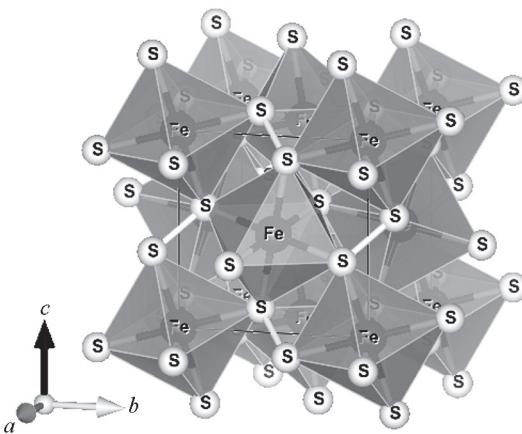


Рис. 1. Кристаллическая структура пирита (визуализация выполнена авторами настоящей работы с использованием программы Vesta [5]).

Fig. 1. Crystal structure of pyrite (the visualization was performed by the authors of this work using the Vesta software [5]).

кация идёт через элементарные акты хемосорбции молекул O_2 , N_2 и NO_x поверхностью катализатора — кристалла FeS_2 , при этом в роли активных центров выступают атомы Fe. В то же время большое практическое значение могут представлять сведения о влиянии высоких температур на адсорбционные свойства пирита. Поскольку денитрификация проводится при температурах в диапазоне 150–500 °C, усиление тепловых колебаний атомов в решётке кристалла должно вызывать ослабление взаимодействий между ними, благоприятное для образования новых химических связей с адсорбируемыми молекулами. В связи с этим для оценки каталитического потенциала пирита в условиях повышенных температур можно использовать коэффициент термического расширения. Этую характеристику определяли многократно [9–14], однако влияние на неё окислительной газовой атмосферы изучено недостаточно.

Цель настоящей работы — оценка коэффициента термического расширения природного пирита при нагреве на воздухе как индикатора каталитической активности минерала.

Материалы и методы исследования

Для исследования был взят сросток кристаллов природного пирита пиритоэдрического габитуса. Часть образца измельчили в лабораторном измельчителе до крупности < 0,1 мм.

Химический состав исходного образца исследовали методом атомно-эмиссионной спектроскопии на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Thermo Scientific iCAP 6300 Duo. Препараты для анализа готовили путём растворения навески массой 0,1 мг в смеси минеральных кислот.

Фазовый состав исходного образца определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0. Эксперименты по его окислению проводили *in situ* методом высокотемпературного РФА в атмосфере воздуха с использованием того же прибора, оборудованного высокотемпературной камерой УВД-2000. Температуру изменяли в интервале 20–500 °C в дискретном режиме (шаг — 10–100 °C, средняя скорость нагрева — 10 °C·мин⁻¹). Режим съёмки: Cu K_α -излучение ($\lambda_\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), напряжение — 30 кВ, сила тока на трубке — 40 мА, графитовый монохроматор на выходящем пучке, геометрия Брэгга — Брентано. Дифрактограммы регистрировали в диапазонах 15–65° и 28–58° с шагом 0,02° (2θ) и экспозицией в точке 2 и 1,2 с со-

ответственно. Препараты для эксперимента готовили путём нанесения на пластину, изготовленную из $(Zr,Y)O_{2-x}$, порошкообразного (размер частиц < 0,1 мм) материала массой 1–3 мг. Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой с погрешностью ± 2 °C. Идентификацию фаз и полукачественную оценку фазового состава образцов проводили с применением программы QualX [15] и баз данных PowCod [15] и PDF-4 [16].

Уточнение структуры пирита выполняли путём обработки полученных рентгенографических данных по методу Ритвельда [17, 18] с использованием программного обеспечения FullProf [19]. Исходную модель задавали на основе данных [20], при повышенных температурах использовали модель, полученную на предыдущей стадии расчёта. Фон описывали путём линейной интерполяции между выбранными точками с уточняемой высотой, профиль — функцией псевдо-Фойгта. Результаты контролировали с использованием профильного (R_p), профильно-взвешенного (R_{wp}), ожидаемого (R_{exp}), брэгговского (R_B) и структурного (R_F) факторов и показателя качества приближения (GoF) [21]. Атомное соотношение S:Fe в исходном образце пирита определяли [1] как отношение уточнённых параметров заселённости атомов S и Fe.

Линейные параметры (a , Å) и объём (V , Å³) элементарной ячейки пирита определяли по известной методике [22, 23]. Первоначальную оценку параметров и уточнение индицирования дифрактограмм проводили по результатам полнопрофильного анализа, выполненного методом Ритвельда. Исправленные значения брэгговского угла отражения с исключённой систематической ошибкой определения получали по выражению:

$$2\theta_i^{corr} = 2\theta_i + \Delta 2\theta_i, \quad (1)$$

где $2\theta_i$ и $2\theta_i^{corr}$ — экспериментальное и исправленное значения угла отражения соответственно, $\Delta 2\theta_i$ — поправка, вычисленная при использовании в качестве внутреннего эталона дифракционных пиков исходного образца пирита, зарегистрированных при 20 °C, градусы. По полученным массивам данных $2\theta_i^{corr} - h_i k_i l_i$ рассчитывали дифракционную картину для $2\theta_i^{corr} = 28 - 146^\circ$, затем методом наименьших квадратов по всем пикам определяли значения параметров ячеек и их стандартные отклонения (вычисления вели в программе Celref [24]). Аналитические выражения температурных зависимостей параметров получали аппроксимацией (методом наименьших квадратов) массива их экспериментальных значений полиномами второго порядка:

$$F(t) = F_0 + F_1 t + F_2 t^2, \quad (2)$$

где F_0 , F_1 , F_2 — постоянные коэффициенты, t — температура, $^{\circ}\text{C}$. На основе этих данных рассчитывали линейный (α_a , $^{\circ}\text{C}^{-1}$) и объёмный (α_V , $^{\circ}\text{C}^{-1}$) коэффициенты термического расширения пирита [22]:

$$\alpha_a(t) = \frac{1}{a_{20}} \frac{da(t)}{dt}, \quad (3)$$

$$\alpha_V(t) = \frac{1}{V_{20}} \frac{dV(t)}{dt}, \quad (4)$$

где a_{20} и V_{20} — значения линейного параметра (a , \AA) и объёма (V , \AA^3) при $20\ ^{\circ}\text{C}$.

Разделение величины термического расширения на компоненты выполняли по методике [22], основанной на аппроксимации экспериментальных значений параметров ячейки в интервалах $20 - 300$ и $20 - 380\ ^{\circ}\text{C}$. В результате получали полиномы, описывающие собственно термические и суммарные изменения параметров соответственно, по

разности этих полиномов находили аналитические выражения для химических изменений и с использованием формулы (2) — вклады в расширение теплового (α_a^t и α_V^t , $^{\circ}\text{C}^{-1}$) и химического (α_a^c и α_V^c , $^{\circ}\text{C}^{-1}$) факторов.

Элементный состав фаз исходного образца исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микронализма (РСМА) с использованием автоэмиссионного электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU и энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford Instruments INCA Energy 350 X-max 80. Режим электронного зондирования: ускоряющее напряжение — $15 - 20\text{ kV}$, ток пучка электронов — 20 nA , эффективное разрешение луча — 3 mkm . Препаратами для анализа служили цилиндрические блоки затвердевшей эпоксидной смолы, вмещающие кристалл размером около $10 \times 10 \times 10\text{ mm}$. Поверхность блоков полировали и наносили на неё слой углеродного покрытия толщиной $20 - 25\text{ nm}$.

Таблица 1

Элементный состав образца пирита, масс. %

Table 1

Elemental composition of the pyrite sample, wt %

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Ag	0,002	Fe	46,55	S	52,50
Al	0,123	Hg	0,001	Sb	0,001
As	0,005	K	0,061	Se	0,003
B	0,004	Li	0,002	Si	0,175
Ba	0,002	Mg	0,010	Sn	0,010
Be	0,0002	Mn	0,002	Sr	0,0002
Bi	0,030	Mo	0,072	Ti	0,044
Ca	0,011	Na	0,030	V	0,004
Cd	0,002	Ni	0,009	W	0,007
Co	0,007	P	0,003	Zn	0,016
Cr	0,185	Pb	0,030	Zr	0,001
Cu	0,010	Re	0,005	Прочие	0,083

Таблица 2

Структурные параметры пирита, уточнённые методом Ритвельда

Table 2

Structural parameters of pyrite refined by the Rietveld method

Атом	Позиция Вайкоффа	Координаты			Заселённость позиций	Изотропный тепловой фактор, B_{iso}
		x/a	y/b	z/c		
Fe	4a	0	0	0	0,73	2,62 (20)
S	8c	0,3963 (4)	0,3963 (4)	0,3963 (4)	1,49	3,28 (24)

Примечание. В скобках даны стандартные отклонения, соответствующие последним значащим цифрам.

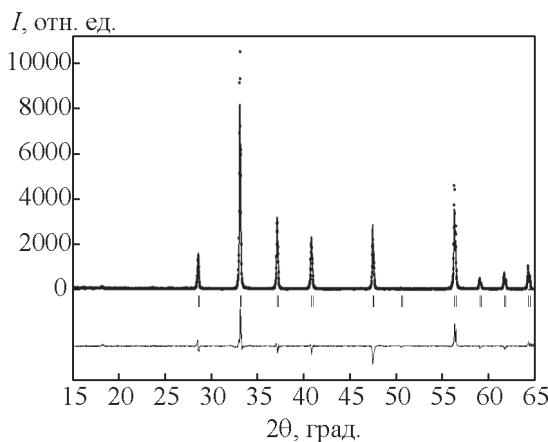


Рис. 2. Дифрактограмма образца пирита с результатами полнопрофильного анализа ($R_p = 16,2$, $R_{wp} = 19,8$, $R_{exp} = 8,39$, $R_B = 12,3$, $R_F = 6,08$, $GoF = 2,36$). Точки, чёрная и серая линии относятся к экспериментальной, расчётной и разностной кривым соответственно. Вертикальными штрихами обозначены брэгговские отражения пирита.

Fig. 2. XRD pattern of the pyrite sample with the results of full-profile analysis ($R_p = 16.2$, $R_{wp} = 19.8$, $R_{exp} = 8.39$, $R_B = 12.3$, $R_F = 6.08$, $GoF = 2.36$). The points, black and gray lines refer to the experimental, calculated and difference curves, respectively. Vertical strokes indicate the Bragg reflections of pyrite.

Результаты и их обсуждение

По данным спектрального анализа (табл. 1) основные элементы исходного образца: железо — 46,6 масс. %, сера — 52,5 масс. %. Отмечены незначительные количества примесей цветных металлов

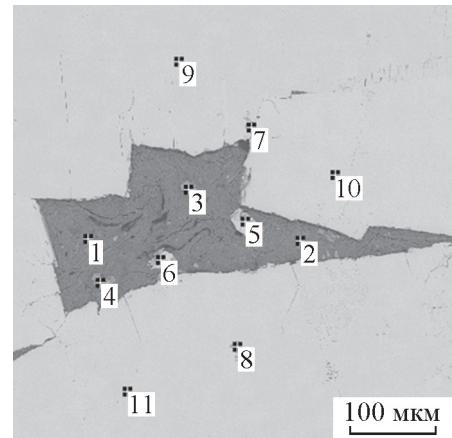


Рис. 3. Участок образца пирита с оксидными включениями. Изображение в отражённых электронах с указанием точек локального зондирования.

Fig. 3. A section of the pyrite sample with oxide inclusions (image in backscattered electrons with indication of local sensing points).

и породообразующих компонентов. Основной фазой, выявленной методом РФА (рис. 2), является пирит кубической сингонии (01-089-3057 [16]). По данным полнопрофильного анализа рентгено-дифракционных данных (рис. 2, табл. 2) состав минерала отвечает формуле $FeS_{2,04}$. Оценка методами РЭМ и РСМА (рис. 3, табл. 3) показала, что образец в основном представлен дисульфидом железа состава $FeS_{2,01-2,14}$; при этом атомные соотношения S:Fe в отдельных случаях превосходят величины, известные из [1, 25]. Расхождение можно пояснить

Таблица 3

Состав фаз в точках локального зондирования на рис. 3

Table 3

Phase composition at the local sensing points according to Fig. 3

Точка	Содержание, масс. %								Фаза	
	O	Mg	Al	Si	S	K	Ti	Fe		
1	46,5	1,5	16,5	26,8	0,4	6,6	0,6	1,1	100,0	Алюмосиликаты K, Mg, Fe
2	48,5	1,7	15,3	25,7	0,7	5,6	0,4	2,2	100,0	Алюмосиликаты K, Mg, Fe
3	44,9	—	0,2	—	—	55,0	—	100,0	—	$TiO_{2,44}$
4	38,0	—	0,3	0,6	—	61,1	—	100,0	—	$TiO_{1,86}$
5	—	—	—	—	54,5	—	—	45,5	100,0	$FeS_{2,09}$
6	2,1	—	—	0,1	54,0	—	—	43,8	100,0	$FeS_{2,14}$
7	42,5	—	—	—	0,4	—	54,9	2,2	100,0	$TiO_{2,24}$
8	39,6	—	0,5	0,6	0,4	—	57,8	1,2	100,0	$TiO_{1,95}$
9	—	—	—	—	53,5	—	—	46,5	100,0	$FeS_{2,01}$
10	0,4	—	—	—	53,8	—	—	45,8	100,0	$FeS_{2,05}$
11	—	—	—	—	53,8	—	—	46,2	100,0	$FeS_{2,03}$

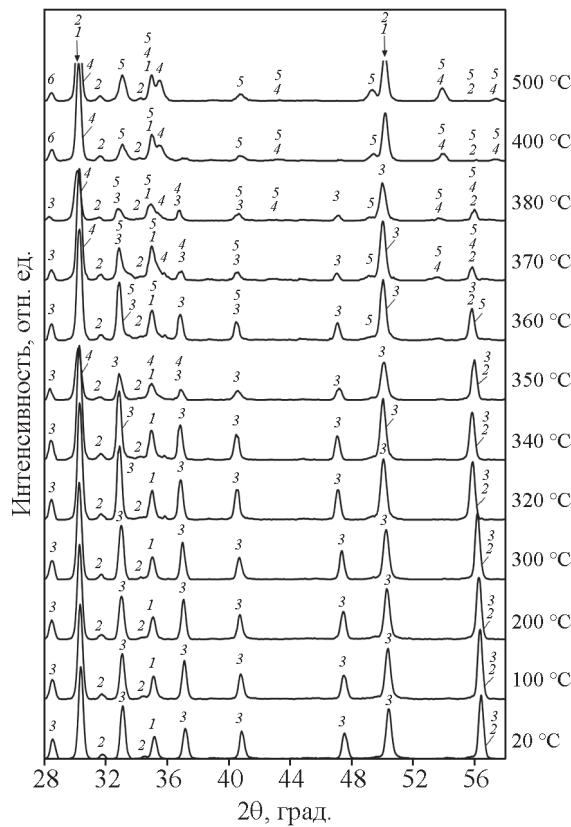


Рис. 4. Дифрактограммы образца пирита и продуктов его окисления на воздухе при 20 – 500 °C: 1 — $(\text{Zr}_{0,75}\text{Y}_{0,25})\text{O}_{1,875}$ (01-081-8292 [16]), 2 — ZrO_2 (01-078-5753 [16]), 3 — FeS_2 (01-089-3057 [16]), 4 — Fe_3O_4 (01-071-4918 [16]), 5 — Fe_2O_3 (00-900-0139 [15]), 6 — неидентифицированный пик. Яркие отражения фаз подложки ($(\text{Zr}_{0,75}\text{Y}_{0,25})\text{O}_{1,875}$, ZrO_2) можно пояснить небольшой массой образца.

Fig. 4. XRD patterns of the pyrite sample and its oxidation products in air at 20 – 500 °C: 1 — $(\text{Zr}_{0,75}\text{Y}_{0,25})\text{O}_{1,875}$ (01-081-8292 [16]), 2 — ZrO_2 (01-078-5753 [16]), 3 — FeS_2 (01-089-3057 [16]), 4 — Fe_3O_4 (01-071-4918 [16]), 5 — Fe_2O_3 (00-900-0139 [15]), 6 — unidentified reflection. The bright reflections of the substrate phases ($(\text{Zr}_{0,75}\text{Y}_{0,25})\text{O}_{1,875}$, ZrO_2) can be explained by the small mass of the sample.

погрешностью измерений или присутствием избыточной элементной серы [12]. Дополнительно в минерале выявлено небольшое количество игольчатых и угловатых вкраплений размером 20 – 500 мкм диоксида титана ($\text{TiO}_{1,86-2,44}$) и алюмосиликатов калия, магния и железа.

Про данным высокотемпературного РФА (рис. 4 и 5, табл. 4) рефлексы пирита отмечены на дифрактограммах, зарегистрированных до 380 °C. Начиная с 350 °C проявляются пики магнетита,

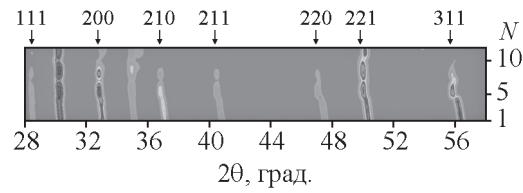


Рис. 5. 2D-изображение (вид сверху) дифракционной картины образца пирита на воздухе при 20 – 500 °C. N — обозначение температуры по табл. 4, стрелками показаны отражения пирита.

Fig. 5. 2D image (top view) of the XRD pattern of the pyrite sample in air at 20 – 500 °C. N is the temperature designation according to Table 4, the arrows show the reflections of pyrite.

Таблица 4

Фазовый состав продуктов нагрева образца пирита на воздухе по данным высокотемпературного РФА (расчёт в программе QualX [15])

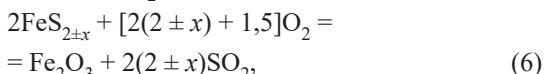
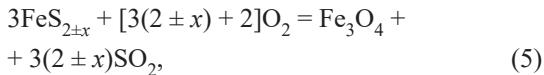
Table 4

Phase composition of the products of heating the pyrite sample in air according to high-temperature XRD data (calculation in the QualX software [15])

N	$t, ^\circ\text{C}$	Содержание, масс. %		
		FeS_2	Fe_3O_4	Fe_2O_3
1	20	100,0	—	—
2	100	100,0	—	—
3	200	100,0	—	—
4	300	100,0	—	—
5	320	100,0	—	—
6	340	100,0	—	—
7	350	84,7	15,3	—
8	360	67,0	—	33,0
9	370	23,3	44,5	32,2
10	380	19,3	39,5	41,1
11	400	—	47,6	52,4
12	500	—	44,5	55,5

с 360 °C — гематита. До 350 °C основной фазой образца (100 – 84,7 масс. %) остаётся пирит. Дальнейший нагрев ведёт к его интенсивному окислению с образованием смеси магнетита (44,5 – 47,6 масс. %) и гематита (52,4 – 55,5 масс. %). Появление гематита отвечает данным [26, 27], однако сведения о выявлении магнетита при столь низких температурах неизвестны. Такое противоречие можно пояснить различиями в массе и размере частиц образцов, динамических характеристиках и составе атмосферы, скорости нагрева и аппаратурном оформлении экспериментов. В соответствии с

полученными данными окисление пирита можно представить следующим набором реакций [26, 28]:



Зафиксированная температура воспламенения пирита ($360 - 400$ °C) несколько ниже оценок, приводимых в литературе [27 – 29]. Вероятно, это связано с низкой скоростью нагрева образца и высоким окислительным потенциалом атмосферы, обусловливающими отсутствие диффузионных затруднений при транспорте кислорода к поверхности непрореагировавшего ядра пирита через газовую плёнку и слой твёрдых продуктов [27, 28]. Другим объяснением может служить отделение и воспламенение механически связанный с минералом элементной серы.

Линейные параметры и объём элементарной ячейки пирита, рассчитанные по данным РФА, представлены в табл. 5. Медианное значениеperi-

Таблица 5

Линейные параметры и объём элементарной ячейки пирита, рассчитанные по данным РФА

Table 5

Linear parameters and volume of the pyrite unit cell calculated from XRD data

<i>t</i> , °C	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
20	5,4069 (18)	158,07 (5)
	5,4305 (33)	160,15 (10)
	5,4199	159,21
100	5,4215 (33)	159,35 (10)
200	5,4231 (24)	159,49 (7)
300	5,4355 (28)	160,59 (83)
	5,4339 (17)	160,44 (5)
	5,46 (17)	163 (5)
320	5,4664 (33)	163,34 (10)
340	5,4595 (34)	162,73 (10)
	5,4546 (24)	162,29 (7)
	5,4636 (30)	163,10 (9)
360	5,4598 (15)	162,75 (4)
	5,4660 (46)	163,31 (14)
	5,4602 (45)	162,79 (14)

Примечание. В скобках даны стандартные отклонения, соответствующие последним значащим цифрам.

ода решётки при 20 °C ($a = 5,4199$ Å) находится в пределах колебаний, свойственных природным и синтетическим образцам [1, 7, 9 – 14].

Температурные зависимости линейных параметров (a , Å) и объёма (V , Å³) элементарной ячейки пирита (рис. 6) в интервале температур 20 – 234 °C имеют следующий вид:

$$a = 5,4172 + 52,68 \cdot 10^{-6} t, \quad (8)$$

$$V = 158,98 + 4,63 \cdot 10^{-3} t. \quad (9)$$

Линейный (α_a , 10^{-6} °C⁻¹) и объёмный (α_V , 10^{-6} °C⁻¹) коэффициенты термического рас-

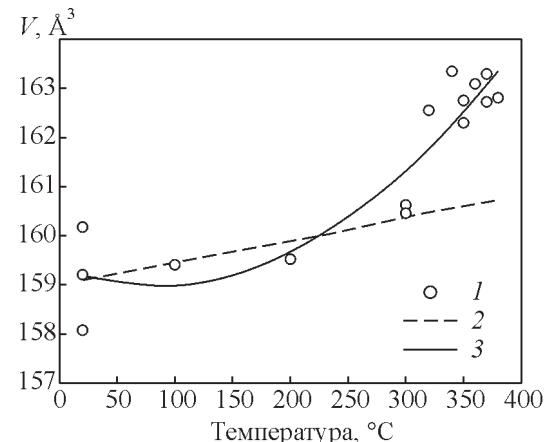
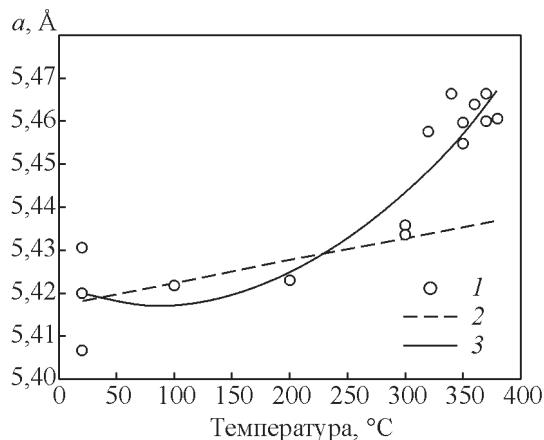


Рис. 6. Температурные изменения параметров элементарной ячейки пирита: 1 — экспериментальные данные; 2 — результаты аппроксимации ($R^2 = 0,470$) экспериментальных данных при 20 – 300 °C, экстраполированные в интервал 300 – 380 °C; 3 — результаты аппроксимации ($R^2 = 0,864$) экспериментальных данных при 20 – 380 °C (R^2 — коэффициент детерминации)

Fig. 6. Temperature changes in the parameters of the pyrite unit cell: 1 — experimental data; 2 — the results of approximation ($R^2 = 0.470$) of experimental data at 20 – 300 °C, extrapolated to the range of 300 – 380 °C; 3 — the results of approximation ($R^2 = 0.864$) of experimental data at 20 – 380 °C (R^2 is the coefficient of determination).

Таблица 6

Коэффициенты термического расширения пирита для температур в диапазоне 20 – 30 °C, $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

Table 6

Coefficients of thermal expansion of the pyrite for temperatures range 20 – 30 °C, $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

$t, ^{\circ}\text{C}$	α_a	α_a^c	α_V	α_V^c
20	9,72	0,00	29,09	0,00
100	9,72	0,00	29,09	0,00
200	9,72	0,00	29,09	0,00
300	45,73	36,01	138,70	109,61
320	50,04	40,32	151,82	122,73
340	54,35	44,63	164,93	135,84
350	56,50	46,78	171,49	142,40
360	58,65	48,93	178,05	148,96
370	60,81	51,09	184,61	155,51
380	62,96	53,24	191,16	162,07

ширеия составляют 9,72 и 29,09 соответственно. Начиная с 234 °C зависимости изменяются (рис. 6):

$$a = 5,4215 - 102,37 \cdot 10^{-6} t + 583,6 \cdot 10^{-9} t^2, \quad (10)$$

$$V = 159,36 - 9,23 \cdot 10^{-3} t + 52,18 \cdot 10^{-6} t^2, \quad (11)$$

$$\alpha_a = -18,89 + 215,4 \cdot 10^{-3} t, \quad (12)$$

$$\alpha_V = -0,58 + 655,7 \cdot 10^{-3} t. \quad (13)$$

Приняв линейный и объёмный коэффициенты собственно теплового расширения (α_a^t и α_V^t , $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) на всём исследованном температур-

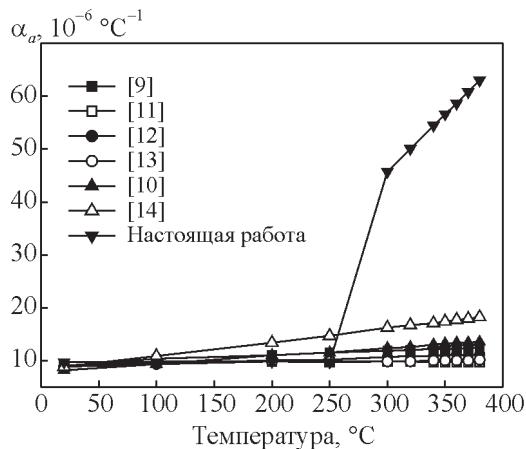


Рис. 7. Температурные изменения коэффициентов термического расширения пирита (обозначение линий по табл. 7).

Fig. 7. Temperature changes in the coefficients of thermal expansion of the pyrite (line designation according to Table 7).

Таблица 7

Результаты сравнительного анализа данных по термическому расширению пирита

Table 7

Results of comparative analysis of data on the thermal expansion of pyrite

Источник	$\alpha_a = F_0 + F_1 t, 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$		$t, ^{\circ}\text{C}$
	F_0	$F_1 \cdot 10^3$	
[9]	9,35	7,90	40 – 260
[11]	8,3 – 9,65	0,00	10 – 65
[12]	8,87	5,82	16 – 400
[13]	8,68	3,80	27 – 427
[10]	7,99	14,53	27 – 427
[14]	8,21	25,9	20 – 397
Настоящая работа	9,72	0,00	20 – 234
	-18,89	215,4	234 – 380

ном интервале равными 9,72 и 29,09 соответственно, вклад химического расширения (α_a^c и α_V^c , $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) можно оценить с помощью следующих выражений:

$$\alpha_a^c = -28,61 + 215,4 \cdot 10^{-3} t, \quad (14)$$

$$\alpha_V^c = -87,11 + 655,7 \cdot 10^{-3} t. \quad (15)$$

Значения коэффициентов термического расширения для ряда температур представлены в табл. 6.

Сравнение полученных результатов с известными данными (табл. 7, рис. 7) указывает на то, что величина коэффициента собственно термического расширения пирита ($9,72 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) близка к оценкам [9 – 13], находящимся в диапазоне $(8,28 - 13,51) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; в указанных работах влияние окислительной атмосферы исключено либо ограничено малой удельной поверхностью образцов. Авторы [14] отметили более выраженный рост термического расширения ($\alpha_a = (8,73 - 18,05) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), связываемый ими с увеличением периода решётки из-за входления в неё кислорода. В настоящей работе начиная с 234 °C динамика расширения демонстрирует существенное отклонение от известных закономерностей. Интенсивный рост коэффициента термического расширения (до $62,96 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ при 380 °C) можно связать с подключением химического расширения, вызванного, по всей вероятности, хемосорбцией кислорода на поверхности зёрен пирита и его внедрением в кристаллическую решётку. Появление ионородных частиц нарушает симметрию межчастичного взаимодействия и приводит к местным деформациям [2]. Значительное увеличение межатомных расстояний может по-

влиять на адсорбционную способность минерала, определяющую его катализитическую активность применительно к разложению оксидов азота [8]. Формирование при окислении пирита высших оксидов железа можно считать благоприятным фактором, так как Fe_2O_3 широко используется как катализатор денитрификации [30].

Выводы

В интервале $20 - 234^\circ\text{C}$ линейный коэффициент термического расширения для исследованного образца природного пирита составляет $9,72 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Его рост до $62,96 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 380°C связан с подключением химического расширения, вызванного хемосорбией молекул O_2 на поверхности кристаллов и их внедрением в решётку.

Высокие значения коэффициента указывают на благоприятные перспективы использования минерала в катализе при повышенных температурах. В то же время интенсивная адсорбция кислорода из газовой фазы способна негативно повлиять на кинетику процесса.

Полученные результаты поясняют природу кристаллохимических явлений, характерных для природного пирита в окислительных условиях, и могут быть использованы при разработке научных основ его применения при катализической денитрификации газовых выбросов промышленных предприятий.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Литература

1. De las Heras C., Martín de Vidales J.L., Ferrer I.J., Sánchez C. Structural and microstructural features of pyrite FeS_{2-x} thin films obtained by thermal sulfuration of iron. *Journal of Materials Research*, 1996, vol. 11, no. 1, pp. 211 – 220.
2. Berry N., Cheng M., Perkins C.L., Limpinsel M., Hemminger J.C., Law M. Atmospheric-pressure chemical vapor deposition of iron pyrite thin films. *Advanced Energy Materials*, 2012, vol. 2, pp. 1124 – 1135.
3. Abraitis P.K., Patrick R.A.D., Vaughan D.J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, vol. 74, pp. 41 – 59.
4. Vaughan D.J., Craig J.R. *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambridge, Cambridge University Press, 1978, 493 p.
5. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, vol. 44, pp. 1272 – 1276.
6. Qin Haiying, Jia Junkang, Lin Longxia, Ni Hualiang, Wang Mudan, Meng Liang. Pyrite FeS_2 nanostructures: Synthesis, properties and applications. *Materials Science and Engineering B*, 2018, vol. 236 – 237, pp. 104 – 124.
7. McAuliffe R.D., Shoemaker D.P. Inflexible stoichiometry in bulk pyrite FeS_2 as viewed by in situ and high-resolution X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2018, vol. 74, iss. 5, pp. 436 – 444.
8. Sacchi M., Galbraith M.C.E., Jenkins S.J. The interaction of iron pyrite with oxygen, nitrogen and nitrogen oxides: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, vol. 14, pp. 3627 – 3633.
9. Press D.C. Thermal expansion of fluorspar and iron pyrite. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences — Section A*, 1949, vol. 30, pp. 284 – 394.
10. Sharma S.S. Thermal expansion of crystals. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A*, 1951, vol. 34, pp. 72 – 76.
11. Straumanis M.E., Amstutz G.C., Chan S. Lattice parameters and expansion coefficients of FeS_2 (natural and synthetic), and of CoS_2 . *American Mineralogist*, 1964, vol. 49, pp. 206 – 212.
12. Chrystall R.S.B. Thermal expansion of iron pyrites. *Transactions of the Faraday Society*, 1965, no. 61, pp. 1811 – 1815.
13. Hussain M.W., Ansari M.Y.H. X-ray determination of thermal expansion of iron sulphide. *IOSR Journal of Applied Physics*, 2017, vol. 9, iss. 5, ver. IV, pp. 33 – 35.
14. Вершинин А.Д., Селиванов Е.Н., Данилушкин А.Л. Тепловое расширение и разложение FeS_{2-x} и CuFeS_{2-x} . *Неорганические материалы*, 1998, т. 34, № 12, с. 1423 – 1427.
15. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falicchio A., Moliterni A., Rizzi R. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *Journal of Applied Crystallography*, 2015, vol. 48, pp. 598 – 603.
16. Powder diffraction file PDF-4+ – ICDD. 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA, 2019, <https://www.icdd.com/pdf-4/>.
17. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallografica*, 1967, no. 22, pp. 151 – 152.
18. Young R.A. The Rietveld method. Oxford University Press, 1993, 298 p.
19. Rodríguez-Carvajal H. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, 1993, vol. 192, pp. 55 – 69.
20. Bayliss P. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite. *American Mineralogist*, 1977, vol. 62, pp. 1168 – 1172.
21. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, vol. 32, part 1, pp. 36 – 50.

22. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990, 288 с.
23. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Ч. II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения. СПб, СПбГУ, 2013, 143 с.
24. Laugier J., Bochu B. Checkcell, LMGP-Suite of programs for the interpretation of X-ray experiments. ENSP Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46, 38042 Saint Martin d'Heres, France, 2004, <https://www.ccp14.ac.in/tutorial/lmpg/>.
25. Онуфриенок В.В. Сравнительный анализ плотности вакантных позиций и плотности атомов примеси в структуре пирита. Успехи современного естествознания, 2013, № 7, с. 61 – 67.
26. Komraus J.L., Popiel E.S., Mocek R. Chemical transformations of ferruginous minerals during the process of oxidation of hard coal. Hyperfine Interactions, 1990, vol. 58, pp. 2589 – 2592.
27. Hu G., Dam-Johansen K., Wedel S., Hansen J.P. Decomposition and oxidation of pyrite. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, vol. 32, pp. 295 – 314.
28. Dunn J.G. The oxidation of sulphide minerals. Thermochimica Acta, 1997, vol. 300, pp. 127 – 139.
29. Dunn J.G., Mackey L.C. The measurement of ignition temperatures and extents of reaction on iron and iron-nickel sulfides. Journal of Thermal Analysis, 1991, vol. 37, pp. 2143 – 2164.
30. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т. 1. Калуга, Издательство Н. Бочкаревой, 2003, 917 с.
7. McAuliffe R.D., Shoemaker D.P. Inflexible stoichiometry in bulk pyrite FeS_2 as viewed by *in situ* and high-resolution X-ray diffraction. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2018, vol. 74, iss. 5, pp. 436 – 444.
8. Sacchi M., Galbraith M.C.E., Jenkins S.J. The interaction of iron pyrite with oxygen, nitrogen and nitrogen oxides: a first-principles study. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, vol. 14, pp. 3627 – 3633.
9. Press D.C. Thermal expansion of fluorspar and iron pyrite. Proceedings of the Indian Academy of Sciences — Section A, 1949, vol. 30, pp. 284 – 394.
10. Sharma S.S. Thermal expansion of crystals. Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A, 1951, vol. 34, pp. 72 – 76.
11. Straumanis M.E., Amstutz G.C., Chan S. Lattice parameters and expansion coefficients of FeS_2 (natural and synthetic), and of CoS_2 . American Mineralogist, 1964, vol. 49, pp. 206 – 212.
12. Chrystall R.S.B. Thermal expansion of iron pyrites. Transactions of the Faraday Society, 1965, no. 61, pp. 1811 – 1815.
13. Hussain M.W., Ansari M.Y.H. X-ray determination of thermal expansion of iron sulphide. IOSR Journal of Applied Physics, 2017, vol. 9, iss. 5, ver. IV, pp. 33 – 35.
14. Vershinin A.D., Selivanov E.N., Danilushkin A.L. Thermal expansion and decomposition of FeS_{2-x} and CuFeS_{2-x} . Inorganic Materials, 1998, vol. 34, no. 12, pp. 1198 – 1202.
15. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcicchio A., Moliterni A., Rizzi R. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. Journal of Applied Crystallography, 2015, vol. 48, pp. 598 – 603.
16. Powder diffraction file PDF-4+ – ICDD. 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA, 2019, <https://www.icdd.com/pdf-4/>.
17. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallografica, 1967, no. 22, pp. 151 – 152.
18. Young R.A. The Rietveld method. Oxford University Press, 1993, 298 p.
19. Rodríguez-Carvajal H. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B, 1993, vol. 192, pp. 55 – 69.
20. Bayliss P. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite. American Mineralogist, 1977, vol. 62, pp. 1168 – 1172.
21. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. Journal of Applied Crystallography, 1999, vol. 32, part 1, pp. 36 – 50.
22. Filatov S.K. *Vysokotemperaturnaya kristallohimiya. Teoriya, metody i rezul'taty issledovanij* [High-temperature crystal chemistry. Theory, methods and results of research]. Leningrad, Nedra Publ., 1990, 288 p.

References

1. De las Heras C., Martín de Vidales J.L., Ferrer I.J., Sánchez C. Structural and microstructural features of pyrite FeS_{2-x} thin films obtained by thermal sulfuration of iron. Journal of Materials Research, 1996, vol. 11, no. 1, pp. 211 – 220.
2. Berry N., Cheng M., Perkins C.L., Limpinsel M., Hemminger J.C., Law M. Atmospheric-pressure chemical vapor deposition of iron pyrite thin films. Advanced Energy Materials, 2012, vol. 2, pp. 1124 – 1135.
3. Abraitis P.K., Patrick R.A.D., Vaughan D.J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. International Journal of Mineral Processing, 2004, vol. 74, pp. 41 – 59.
4. Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge, Cambridge University Press, 1978, 493 p.
5. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, 2011, vol. 44, pp. 1272 – 1276.
6. Qin Haiying, Jia Junkang, Lin Longxia, Ni Hualiang, Wang Mudan, Meng Liang. Pyrite FeS_2 nanostructures:
1. De las Heras C., Martín de Vidales J.L., Ferrer I.J., Sánchez C. Structural and microstructural features of pyrite FeS_{2-x} thin films obtained by thermal sulfuration of iron. Journal of Materials Research, 1996, vol. 11, no. 1, pp. 211 – 220.
2. Berry N., Cheng M., Perkins C.L., Limpinsel M., Hemminger J.C., Law M. Atmospheric-pressure chemical vapor deposition of iron pyrite thin films. Advanced Energy Materials, 2012, vol. 2, pp. 1124 – 1135.
3. Abraitis P.K., Patrick R.A.D., Vaughan D.J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. International Journal of Mineral Processing, 2004, vol. 74, pp. 41 – 59.
4. Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge, Cambridge University Press, 1978, 493 p.
5. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, 2011, vol. 44, pp. 1272 – 1276.
6. Qin Haiying, Jia Junkang, Lin Longxia, Ni Hualiang, Wang Mudan, Meng Liang. Pyrite FeS_2 nanostructures:
1. De las Heras C., Martín de Vidales J.L., Ferrer I.J., Sánchez C. Structural and microstructural features of pyrite FeS_{2-x} thin films obtained by thermal sulfuration of iron. Journal of Materials Research, 1996, vol. 11, no. 1, pp. 211 – 220.
2. Berry N., Cheng M., Perkins C.L., Limpinsel M., Hemminger J.C., Law M. Atmospheric-pressure chemical vapor deposition of iron pyrite thin films. Advanced Energy Materials, 2012, vol. 2, pp. 1124 – 1135.
3. Abraitis P.K., Patrick R.A.D., Vaughan D.J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. International Journal of Mineral Processing, 2004, vol. 74, pp. 41 – 59.
4. Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge, Cambridge University Press, 1978, 493 p.
5. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, 2011, vol. 44, pp. 1272 – 1276.
6. Qin Haiying, Jia Junkang, Lin Longxia, Ni Hualiang, Wang Mudan, Meng Liang. Pyrite FeS_2 nanostructures:

23. Bubnova R.S., Filatov S.K. *Termorentgenografiya polikristallov. Chast' II. Opredelenie kolichestvennyh harakteristik tenzora termicheskogo rasshireniya* [Thermal X-ray diffraction of polycrystals. Part II. Determination of the quantitative characteristics of the thermal expansion tensor]. Saint-Petersburg, SPbGU, 2013, 143 p.
24. Laugier J., Bochu B. Checkcell. LMGP-Suite of programs for the interpretation of X-ray experiments. ENSP Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46, 38042 Saint Martin d'Heres, France, 2004, <https://www.ccp14.ac.in/tutorial/lmpg/>.
25. Onufrienok V.V. Sravnitel'nyj analiz plotnosti vakantnyh pozicij i plotnosti atomov primesi v strukture pirota [Comparative analysis of the density of vacant positions and the density of impurity atoms in the structure of pyrite]. *Uspekhi sovremennoego estestvoznanija — Advances in current natural sciences*, 2013, no. 7, pp. 61 – 67.
26. Komraus J.L., Popiel E.S., Mocek R. Chemical transformations of ferruginous minerals during the process of oxidation of hard coal. *Hyperfine Interactions*, 1990, vol. 58, pp. 2589 – 2592.
27. Hu G., Dam-Johansen K., Wedel S., Hansen J.P. Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006, vol. 32, pp. 295 – 314.
28. Dunn J.G. The oxidation of sulphide minerals. *Thermochimica Acta*, 1997, vol. 300, pp. 127 – 139.
29. Dunn J.G., Mackey L.C. The measurement of ignition temperatures and extents of reaction on iron and iron-nickel sulfides. *Journal of Thermal Analysis*, 1991, vol. 37, pp. 2143 – 2164.
30. Timonin A.S. *Inzhenerno-ekologicheskij spravochnik. T. 1*. [Engineering and ecological reference book. Vol. 1]. Kaluga, Izdatel'stvo N. Bochkarevoj, 2003, 917 p.

Статья поступила в редакцию — 29.01.2021 г.
после доработки — 12.03.2021 г.
принята к публикации — 15.03.2021 г.

Ключников Александр Михайлович — Институт металлургии Уральского отделения РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии металлургических процессов. E-mail: amk8@mail.ru.

Селиванов Евгений Николаевич — Институт металлургии Уральского отделения РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области физической химии металлургических процессов. E-mail: pcmlab@mail.ru.

Пикалов Сергей Михайлович — Институт металлургии Уральского отделения РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), научный сотрудник, специалист в области рентгенофазового анализа. E-mail: s.pikalov@mail.ru.

Features of thermal expansion of pyrite in air

A. M. Klyushnikov, E. N. Selivanov, S. M. Pikalov

The composition of natural pyrite has been studied by atomic emission spectroscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray energy dispersive spectroscopy. According to high-temperature X-ray powder diffraction data, the phase transformations of the grinded (< 0.1 mm) sample in air were studied. It is shown that heating up to 500 °C leads to its oxidation with the formation of a mixture of magnetite (up to 44.5 wt %) and hematite (up to 55.5 wt %). The low ignition temperature ($360 - 400$ °C) is explained by the oxidation of impurity sulfur. Using the results of a full-profile analysis of X-ray powder diffraction data performed by the Rietveld method, the parameters of the pyrite unit cell are determined, and the coefficients of thermal expansion of the pyrite are calculated. Empirical equations describing the change in the lattice period of pyrite when heated in air in the range of $20 - 380$ °C are proposed. The linear coefficient of the actual thermal expansion ($9.72 \cdot 10^{-6}$ °C $^{-1}$) is close to the known estimates. Above 234 °C, the effect of chemical expansion is noted, which increases the coefficient of thermal expansion up to $62.96 \cdot 10^{-6}$ °C $^{-1}$ near 380 °C. A significant increase in interatomic distances can affect the adsorption capacity of pyrite, which determines its catalytic activity as applied to the decomposition of nitrogen oxides.

Keywords: pyrite, oxidation, unit cell parameters, thermal expansion, coefficient of thermal expansion.

Klyushnikov Alexander — Institute of metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (Amundsen str. 101, Yekaterinburg 620016, Russia), PhD (Eng), senior researcher; specialist in the field of physical chemistry of metallurgical processes. E-mail: amk8@mail.ru.

Selivanov Evgeniy — Institute of metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (Amundsen str. 101, Yekaterinburg 620016, Russia), Dr Sci (Eng), chief researcher; specialist in the field of physical chemistry of metallurgical processes. E-mail: pcmlab@mail.ru.

Pikalov Sergej — Institute of metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (Amundsen str. 101, Yekaterinburg 620016, Russia), researcher; specialist in the field of X-ray powder diffraction. E-mail: s.pikalov@mail.ru.