

## СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛА ВАЛЛЕРИИТ

*Борисов Р.В.<sup>1,2</sup>, Лихацкий М.Н.<sup>1</sup>, Карачаров А.А.<sup>1</sup>, Воробьев С.А.<sup>1</sup>, Иванеева А.Д.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Институт химии химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск

[roma\\_boris@list.ru](mailto:roma_boris@list.ru)

Валлеериит представляет собой слоистый минерал, состоящий из чередующихся слоев сульфида Cu-Fe и брусита, с замещением части катионов магния алюминием и железом [1-3]. Свойства и характеристики валлеериитов значительно зависят от его состава и присутствия примесей. Также для минералов группы валлеериита характерны значительные различия в сульфидной и гидроксидной частях [4]. Указанные слоистые минералы довольно редки, но в природе встречается несколько рудных месторождений в Западной Сибири в России, например, Норильские «медистые» руды [5] и Кингашские медно-никелевые руды [6]. Такие руды представляют коммерческую ценность в качестве источника меди, никеля и других цветных и благородных металлов, которые присутствуют как в валлеериите, так и других сопутствующих минералах. Флотационное извлечение слоистых минералов из таких руд неудовлетворительно, что связано с особыми, и, возможно, малоизученными свойствами валлеериита [7]. Технологии переработки валлеериитовых руд также не реализована и промышленная эксплуатация практически не ведется [8]. С другой стороны, представляет фундаментальный интерес для наук о Земле, обогащения полезных ис-

копаемых и материаловедения изучение механизмов формирования, исследование физических и химических свойства минералов семейства валлеериитов как уникальных двумерных композиционных материалов.

Таким образом, представляет интерес исследование физико-химическими методами природных образцов валлеериита Кингашского месторождения, которые, к сожалению, не всегда удавалось выделить в чистом виде, ввиду того, что они были связаны с пирротинном, серпентинном и халькопиритом, и образцов синтетического валериита, которые удалось получить в чистом виде, без каких-либо примесей [9].

Цель настоящей работы - выявить и сравнить специфические особенности валлеериита, встречающегося как в минеральном сырье в ассоциации с примесными фазами, так и полученного искусственно в лабораторных условиях.

### Экспериментальная часть

Образцы Кингашского валериита были получены из Музея геологии (Красноярск, Россия), разрезаны алмазной пилой с получением пластин валлеериита толщиной 2-5 мм на породообразующих минералах. Синтетический валлеериит получали в виде

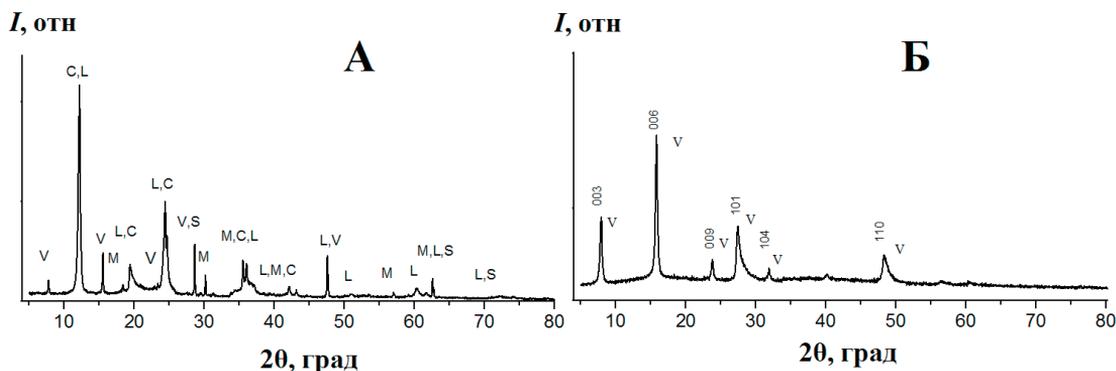


Рисунок 1 - Рентгенограмма Кингашской валлериитовой руды (а) в сравнении с синтетическим валлериитом (б) (обозначены основные межплоскостные расстояния). Отражения от минеральных фаз отмечены как V относятся к валлерииту (PDF 01-073-0517), M – магнетит (01-089-3854), L – лизардит (01-089-6206), C – хризотил (00-010-0380).

чешуек поперечными размерами около 100-200 нм и толщиной 10-20 нм в гидротермальных условиях при 160°C. Детально методика и характеристики синтетического материала рассмотрены в работе [9]. Образцы валлериита были исследованы с применением современных физико-химических методов. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии проводили при ускоряющем напряжении 15 кэВ, на приборе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия). Порошковые рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре X'Pert Pro (PANalytical, Нидерланды) с использованием Cu Kα-излучения. Мессбауэровские эксперименты с <sup>57</sup>Fe проводились на спектрометре MC-1104Эм (Кордон, Россия) и источнике <sup>57</sup>Co(Rh) при комнатной температуре в режиме пропускания с порошкообразными образцами. Фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре SPECS (SPECS, Германия), оснащенный полусферическим анализатором энергии PNOIBOS 150 MCD9, с использованием монохроматического Al Kα-излучения при энергии пропу-

скания анализатора 20 эВ для обзорных спектров и 10 эВ для сканирования узких областей с высоким разрешением. Термогравиметрический (ТГ/ДТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на приборе STA449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 °/мин в аргоне или воздухе. Дзета-потенциалы измеряли с помощью анализатора SurPASS 3 (Anton Paar, Австрия) для минеральной фракции -125+75 мкм в зависимости от pH.

### Результаты и обсуждение

Рентгенофазовым анализом установлено (рис. 1), что основными компонентами образцов природного валлериита являются минералы группы серпентинов лизардит и хризотил, имеющие близкий состав  $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$  и кристаллическую структуру, а также валлериит и магнетит. Полнопрофильным анализом рассчитаны концентрации серпентинов, валлериитовой и магнетитовой фаз 81 %, 11 % и 5 % соответственно. На дифрактограмме синтетического валлериита присутствуют рефлексы, отвечающие фазе валлериита (PDF 01-073-0517).

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии для природного образца характерно сростание трех основных минералов. Средний состав образца можно описать формулой:  $\text{Cu}_{0,87}\text{Fe}_{1,47}\text{S}_2 \cdot \text{Mg}_{1,42}\text{Al}_{0,105}\text{Si}_{0,14}(\text{OH})_{4,48}$ . Примечательно, что содержание Al ниже содержания Si, который обычно практически отсутствует в валлериитах, поэтому эти элементы могут быть в значительной степени обусловлены незначительными включениями пустой породы и загрязнениями. Состав наиболее распространенной фазы с атомным отношением Mg/Si, равным 1,6, близок к номинальной формуле лизардита и хризотила. Обнаружены отдельно лежащие зерна магнетита с размерами около 5-20 мкм.

Типичный мессбауэровский спектр валлериитсодержащих образцов состоит из трех зеемановских секстетов с соотношением 1:2, причем сверхтонкие параметры двух из них хорошо согласуются с параметрами магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Интенсивность сигналов магнетита соответствует почти 70% от общего числа атомов Fe. Парамагнитный дублет с изомерным сдвигом IS 0,4 мм/с и квадрупольным расщеплением 0,96 мм/с, наблюдаемый как в синтетических, так и в природных валлериитах можно отнести к октаэдрическим позициям  $\text{Fe}^{3+}$ -O в гидроксидных слоях валлериита и/или в серпентинах с IS 0,32-0,4 мм и QS 0,99-0,75 мм/с. Значительный избыток железа, обнаруженный в валлериите позволяет предположить, что 30-40% железа находится в гидроксидных слоях, вероятно, в виде преобладающих двухвалентных катионов, вносящих вклад в дублет d1 вместе с примесью  $\text{Fe}^{2+}$  в серпентинах.

Методом РФЭС определен состав приповерхностной минеральной области глубиной несколько нанометров, усредненный по поверхности образца из-за отсутствия латерального разрешения. Спектры высокого разрешения предоставляют информацию о степени окисления и химической связи конкретных элементов. Концентрации элементов в руде удовлетворительно согласуются с данными рентгеноспектрального анализа. По сравнению с чистым синтетическим валлериитом содержание Cu и S более чем в два раза ниже, так как в других фазах элементы отсутствуют. Спектры Fe 2p включают вклады нескольких фаз и химических веществ, каждый из которых демонстрирует мультиплетные наборы линий, поэтому их разделение представляет значительные трудности. Спектры чистого валлериита хорошо согласуются с двумя компонентами из пяти линий для частиц  $\text{Fe}^{3+}$ -S (первый пик при 707,8 эВ) и  $\text{Fe}^{3+}$ -OH (711 эВ). Таким образом, спектры Fe 2p и 3p подтверждают, что формы  $\text{Fe}^{2+}$  встречаются в образце руды Кингаш, но отсутствуют в синтетическом валлериите. Установлено, что данные РФЭС показывают сравнимые площади поверхности серпентинов и валлериита и незначительные обнажения магнетита в образце кингашской руды. Спектры также показывают, что химическое состояние элементов в синтетических и природных валлериитах очень похоже.

Термическая стабильность валлериитов представляет интерес для понимания механизмов образования минералов, реакционной способности и потенциальной обработки минералов или применения материалов. Нагрев

в инертной среде приводит к незначительным эндотермическим эффектам и потере около 1,3 % от общей массы в интервале температур от 460 до 580°C, что может быть связано с превращением серпентинов и валлериита и с выделением воды из гидроксидных слоев. Для синтетического валлериита характерно протекание процесса десорбции воды уже от 50°C. При 500-580°C отмечается протекание эндотермического процесса, по всей видимости, дегидратации бруситного слоя. Массовое разложение серпентинов в образце Кингашской руды происходит при максимуме температуры 723°C и с потерей около 11 мас. %.

Дзета-потенциал является важным индикатором состояния и реакционной способности границ раздела твердой и водной среды. Гидрофильные серпентины магния проявляют положительный дзета-потенциал в интервале рН 7-11, характерном для пенной флотации, и прилипают к отрицательно заряженным поверхностям сульфидных минералов, подавляя их флотационное извлечение. Можно ожидать, что в валлериитах, покрытых положительно заряженными (ввиду присутствия катионов  $Al^{3+}$ ) бруситоподобными слоями, сульфидные листы заряжены отрицательно. Однако, сопоставление данных РФЭС с измеренными дзета-потенциалами показало, что в случае с синтетическими валлериитами, субмикронные чешуйки имеют отрицательный дзета-потенциал, почти не зависящий от рН. В случае образцов природного валлериита дзета-потенциалы обычно отрицательны (от -10 мВ до -25 мВ), и ниже, чем у чистой синтетической фазы. Эти данные указывают на то, что валлериит в породах Кингаш имеет отрицательный дзета-потенциал,

аналогичный синтетической фазе, а положительный заряд создается мелкими серпентиновыми частицами, отложившимися на поверхности валлериита, в основном при более низких рН.

## Выводы

Таким образом, слоистые минералы группы валлериита представляют интерес в связи с их необычной двумерной структурой, механизмами образования, физико-химическими свойствами, сведения о которых позволяют вовлекать руды, содержащие такие минералы в переработку. Изучены образцы медно-никелевых руд Кингашского месторождения, содержащие 10-25% валлериита в ассоциации с серпентинами (лизардит и хризотил) и магнетитом, с использованием сканирующей электронной микроскопии и электронного микрозондового анализа, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Полученные данные для природного валлериита сопоставлены для чистого синтетического валлериита, полученного гидротермальным способом. Установлено, что в Кингашском валлериите содержится избыточное железо относительно стехиометрии  $CuFeS_2$ , которое в основном встречается в виде форм  $Fe^{3+}-OH$  в гидроксидных слоях валлериита, тогда как центры  $Fe^{2+}-OH$ , обнаруженные как мессбауэровской спектроскопией, так и РФЭС, обусловлены присутствием примесных фаз серпентинов. Термический анализ показал, что валлерииты теряют воду из гидроксидных слоев при температуре около 500°C в инертной атмосфере; а в окислительной атмосфере сульфидные слои окисляются с экзотермическим пиком около 450°C.

Измерения дзета-потенциала довольно крупных частиц с использованием метода потенциала потока показали, что поверхность валлериита заряжена отрицательно, в то время как положительные значения более мелких частиц при низких рН обусловлены серпентином.

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00321. В работе использовано оборудование ИХХТ СО РАН и Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

## Список литературы

- 1 Chamberlain J.A., Delabio R. N. Mackinawite and valleriite in the Muskox intrusion.// Am. Mineral. 1965. V.50. P.682-695.
- 2 Organova N.I. Crystallochemistry of modulated and incommensurate structures in minerals.// Int. Geol. Rev. 1986. V.28. P.802-814. <https://doi.org/10.1080/00206818609466322>.
- 3 Evans H.T. Jr., Allman R. The crystal structure and crystal chemistry of valleriite. // Z. fur Kristallogr. 1968. V.127. P.73-93. <https://doi.org/10.1524/zkri.1968.1271-4.73>.
- 4 Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Vigasina M.F., Siidra O.I. Ekplexite  $(\text{Nb},\text{Mo})\text{S}_2 \cdot (\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{2+x}$ , Kaskasite  $(\text{Mo},\text{Nb})\text{S}_2 \cdot (\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{2+x}$  and Manganokaskasite  $(\text{Mo},\text{Nb})\text{S}_2 \cdot (\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{2+x}$ , Three New Valleriite-Group Mineral Species from the Khibiny Alkaline Complex, Kola Peninsula, Russia. // Mineral. Mag. 2014. V. 78. P.663–679. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.3.14>.
- 5 Додин Д.А. Металлогения Таймыро-Норильского региона (север Центральной Сибири). Наука, СПб, 2002. 822с.
- 6 Mikhlin Y., Romanchenko A., Vorobyev S., Karasev S., Volochaev M., Kamenskiy E., Burdakova E. Ultrafine particles in ground sulfide ores: A comparison of four Cu-Ni ores from Siberia, Russia. // Ore Geol. Rev. 2017. V. 81. P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.024>.
- 7 Algebraistova N.K., Perfilova N.S., Markova S.A., Razvayznaya A.V., Groo E.A., Kondratieva A.A., Macshinin A.V. The development combinative ore-dressing scheme of Kingash ore, // J. Siberian Fed. Univ. Eng. Technol. 2012. V.7. P.777-782.
- 8 Laptsev Yu. V.; Shevchenko V. S.; Urakaev F. Kh. Sulphidation of valleriite in  $\text{SO}_2$  solutions.// Hydrometallurgy. 2009. V.98. P. 201–205. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.018>.
- 9 Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., Tomashevich Y.V., Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Velikanov D.A., Zharkov, A.S. Krylov S.M., Krylova S.N., Nemtsev I.V.. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu-Fe sulfide and Mg-based hydroxide. J. Mater. Chem. A. 2022. V.10. P. 9621–9634. <https://doi.org/10.1039/D2TA00877G>.

## COMPARISON OF CHARACTERISTICS OF NATURAL AND SYNTHETIC MINERAL VALLERIITE

*Borisov R.V.<sup>1,2</sup>, Likhatski M.N.<sup>1</sup>, Karacharov A.A.<sup>1</sup>, Vorobyev S.A.<sup>1</sup>, Ivaneeva A.D.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup> Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk

[roma\\_boris@list.ru](mailto:roma_boris@list.ru)

Layered minerals of the vallerite group are of interest due to their unusual two-dimensional structure, formation mechanisms, physical and chemical properties, information about which will allow ores containing such minerals to be involved in processing. Samples of copper-nickel ores of the Kingash deposit containing 10-25% vallerite in association with serpentines (lizardite and chrysotile) and magnetite were studied using scanning electron microscopy and electron microprobe analysis, Mössbauer spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The data obtained for natural vallerite are compared to pure synthetic vallerite obtained by the hydrothermal method. It has been established that Kingash vallerite contains excess iron relative to the  $\text{CuFeS}_2$

stoichiometry, which is mainly found in the form of  $\text{Fe}^{3+}$ -OH in the hydroxide layers of vallerite, while the  $\text{Fe}^{2+}$ -OH centers detected by both Mössbauer spectroscopy and XPS are due to the presence of impurity phases of serpentines. Thermal analysis has shown that vallerite loses water from its hydroxide layers at about 500°C in an inert atmosphere; and in an oxidizing atmosphere, the sulfide layers are oxidized with an exothermic peak around 450°C. Measurements of the zeta potential of rather large particles using the flow potential method showed that the surface of vallerite is negatively charged, while the positive values of smaller particles at low pH are due to serpentine.

This research was supported by the Russian Science Foundation, project 22-13-00321.