

ГБОУ ВПО МО «Международный университет природы,
общества и человека «Дубна»



Разработка и гидродинамическое моделирование
нефтяных и газовых месторождений

Лабораторные методы исследования горных пород

Дубна

д.т.н. Якушина Ольга Александровна

Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС)

Метод инфракрасной спектроскопии, спектрофотометрии (ИКС) основан на изучении интенсивности поглощения света веществом в длинноволновой области спектра (>760 нм) - инфракрасного излучения.

Инфракрасные спектры возникают в результате колебательного (отчасти вращательного) движения молекул, а именно — в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния молекул. ИК излучение поглощают многие газы, за исключением таких как O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 и одноатомных газов. Поглощение происходит на длине волны, характерной для каждого определенного газа, для CO , например, таковой является длина волны $4,7$ мкм.

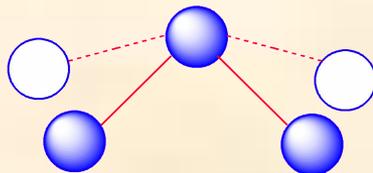
По инфракрасным спектрам поглощения можно судить о строении и составе вещества, природе связей между органическими и минеральными

Инфракрасные спектры можно измерить для газообразных, жидких и твердых веществ.

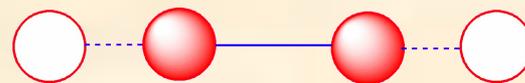
Для измерения спектров газообразных веществ используют специальные кюветы.
Пробоподготовка образцов

Валентные и деформационные колебание атомов

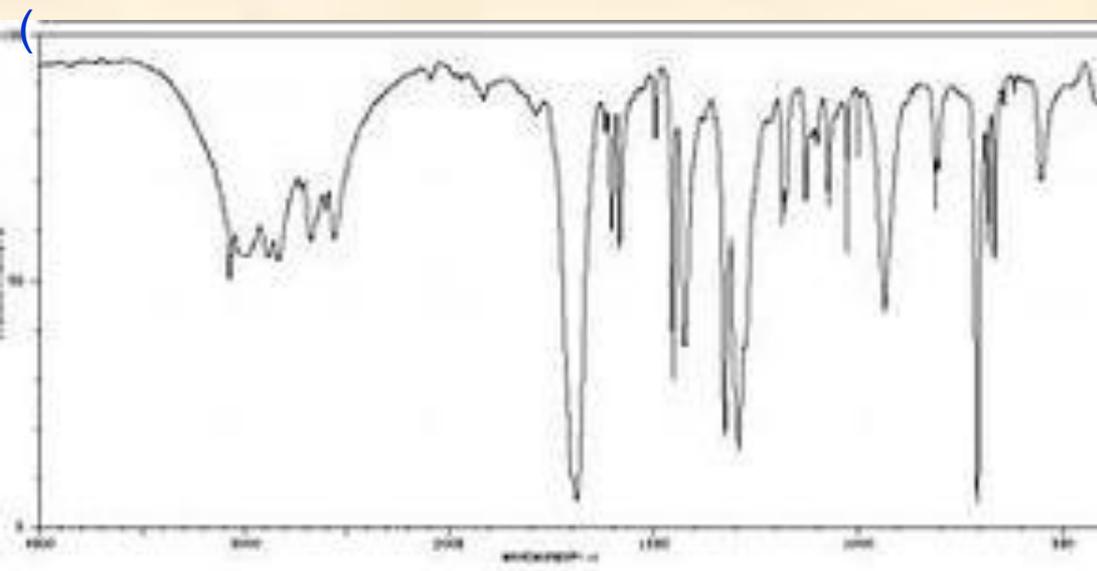
Колебательные движения ядер, приводящие к изменению длины связи, называются валентными колебаниями.



Колебательные движения ядер, приводящие к изменению углов между связями, называются деформационными колебаниями



Энергия деформационных колебаний значительно меньше, чем энергия валентных колебаний, и деформационные колебания наблюдаются при больших длинах волн (низких волновых числах). Установлено, что частота валентных колебаний связана с прочностью соответствующих связей. Тройные связи (поглощение при 2300-2000 см⁻¹) прочнее двойных (поглощение при 1900-1500 см⁻¹), которые, в свою очередь, прочнее одинарных (связи С-С, С-N, С-О поглощают при 1300-800 см⁻¹)



ИКС позволяет изучать и определять **Все** типы связей в молекулах вещества

Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС)

Важным преимуществом ИКС является возможность анализировать структурно неупорядоченные, аморфные и адсорбированные вещества. Инфракрасные спектры можно измерить для газообразных, жидких и твердых веществ.

Ограничением метода является невозможность выявления примесных фаз в смесях при количествах ниже 0.05% - для карбонатов и кварца, 1% - для других кристаллических фаз, не принадлежащих к классу оксидов, 5% - для большинства оксидов. Важным преимуществом ИКС является возможность анализировать, кроме хорошо раскристаллизованных фаз, структурно неупорядоченные, аморфные и адсорбированные вещества.

Ограничением метода является невозможность выявления примесных фаз в смесях при количествах ниже 0.05% - для карбонатов и кварца, 1% - для других кристаллических фаз, не принадлежащих к классу оксидов, 5% - для большинства оксидов.

иные химические группы и связи (например, связи $Mn-O$, $Si-O$, $O-H$, группы $OH-$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O и т. д.).

Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС)

При этом каждая кристаллическая фаза (минерал) проявляется в спектральном диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$, своим характерным набором

полос, зависящим от кристаллической структуры и характера

измеряет частоту или длину волны излучения изучаемым объектом.

Межмолекулярных взаимодействий (Смит, 1982 [22]).

Максимумы (максимумы поглощения) совпадают с частотами собственных колебаний атомов

ИК-спектр смеси веществ представляет собой линейную суперпозицию

химически (структурных) групп, входящих в состав анализируемого

вещества. Это позволяет идентифицировать присутствие в образце те или

Поэтому для определения фазового (минерального) состава такой смеси

требуется решение обратной спектральной задачи

группы $OH-$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O и т. д.).

При этом каждая кристаллическая фаза (минерал) проявляется в

спектральном диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$, своим характерным набором

полос, зависящим от кристаллической структуры и характера

межмолекулярных взаимодействий (Смит, 1982 [22]).

ИК-спектр смеси веществ представляет собой линейную суперпозицию

(наложение) спектров отдельных компонентов.

Поэтому для определения фазового (минерального) состава такой смеси

требуется решение обратной спектральной задачи

компонентов автоматически выявляются минеральные фазы, являющиеся

их кристаллическими аналогами.

Традиционный путь ИКС-анализа состоит в определении координат максимумов

на кривой поглощения и сравнении их с аналогичными характеристиками для

НО: Традиционные методы дискретного эталонного анализа ИК-спектров

эталонных образцов. Это позволяет проводить определение минеральных

эффективны для минералов, имеющих характерный набор узких полос.

видами, а также оценивать содержание тех или иных химических групп, но при

Таковыми являются в первую очередь солевые кислородные соединения с

таким подходе теряется большая часть информации, содержащейся в полной

высокой степени катионной упорядоченности. В случае оксидов

спектральной кривой.

марганца такой подход малоэффективен. Переход к рассмотрению

В тех случаях, когда анализируемый образец однородный, а слагающий его

непрерывной спектральной кривой с использованием интегральных

минерал представлен в базе данных спектром другого образца этого же

функционалов сравнения существенно расширяет возможности

минерала, он автоматически распознается. В случае аморфных компонентов

эталонного анализа, поскольку не требует присутствия на спектрограмме

автоматически выявляются минеральные фазы, являющиеся их

характерных узких пиков.

кристаллическими аналогами.

Это дает возможность реализации обобщенного эталонного анализа, уже

не предполагающего наличие спектра диагностируемого минерального

НО: Традиционные методы дискретного эталонного анализа ИК-спектров

вида в базе данных.

эффективны для минералов, имеющих характерный набор узких полос.

Таковыми являются в первую очередь солевые кислородные соединения с

высокой степенью катионной упорядоченности. В случае оксидов марганца

такой подход малоэффективен. Переход к рассмотрению непрерывной

спектральной кривой с использованием интегральных функционалов сравнения

существенно расширяет возможности эталонного анализа, поскольку не требует

присутствия на спектрограмме характерных узких пиков.

Это даёт возможность реализации обобщенного эталонного анализа, уже не

предполагающего наличие спектра диагностируемого минерального вида в базе

данных.

Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС)

Минимальное количество вещества, необходимое для анализа: 1 мг (для рутинного варианта с использованием спектрофотометра); 0.1 мг (при использовании минитаблетирования и фокусирующей приставки); 0.01 мг (при анализе с помощью фурье-спектрометра).

Метод ИКС эффективен при анализе содержания и форм вхождения воды в состав горных пород и руд. Используемая для выполнения ИКС-анализа аппаратура включает в основном приборы зарубежного производства (UR-20 и др).

Спектры регистрируются в диапазоне 400-4000 см⁻¹ при разрешении не хуже 1.5 см⁻¹ в интервале 400-1500 см⁻¹ и не хуже 6 см⁻¹ в интервале 1500-3500 см⁻¹.

Минимальное количество вещества, необходимое для анализа: 1 мг (для рутинного варианта с использованием спектрофотометра); 0.1 мг (при использовании минитаблетирования и фокусирующей приставки); 0.01 мг (при анализе с помощью фурье-спектрометра). Используемая для выполнения ИКС-анализа аппаратура включает в основном приборы зарубежного производства (UR-20 и др).

Спектры регистрируются в диапазоне 400-4000 см⁻¹ при разрешении не хуже 1.5 см⁻¹ в интервале 400-1500 см⁻¹ и не хуже 6 см⁻¹ в интервале 1500-3500 см⁻¹.

ИК спектрометр Bruker IFS 66v/S (ЦКП МГУ)



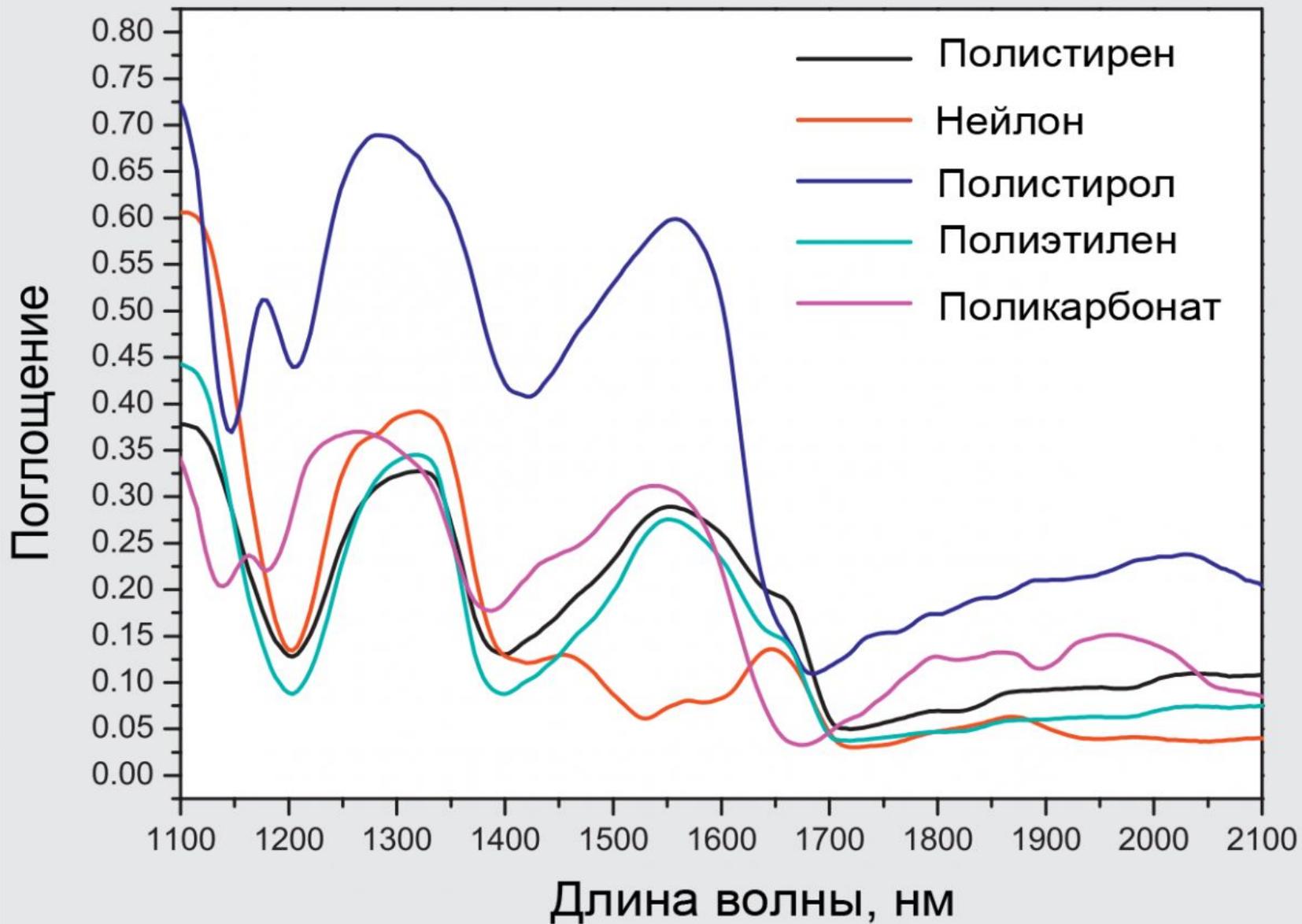
Основные характеристики:

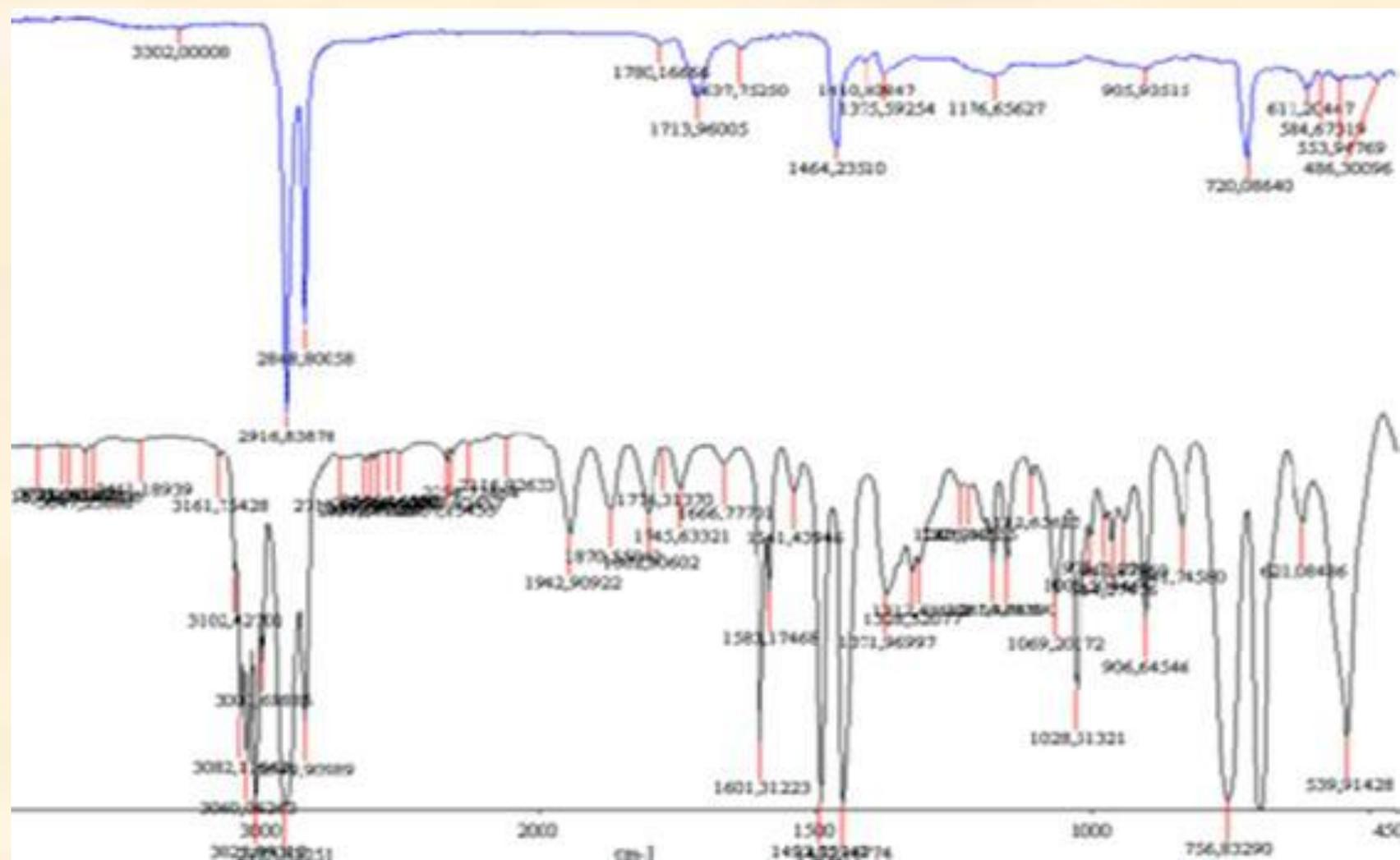
Диапазон сканирования:
7500 – 370 см⁻¹

Разрешение: 0.25 см⁻¹

Вакуумирование измерительной камеры:
до 3 мбар

Метод ИК-спектроскопии широко используется для определения фазового состава слоев пористого кремния при различных воздействиях.



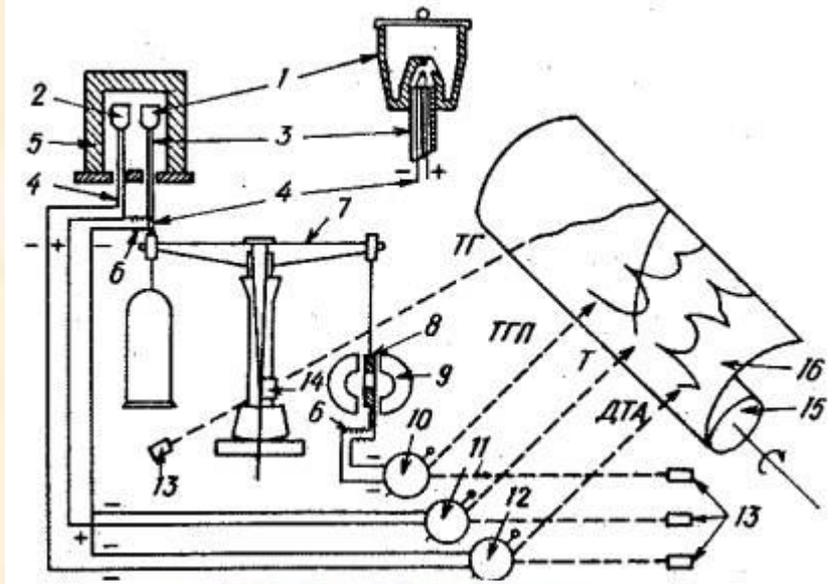


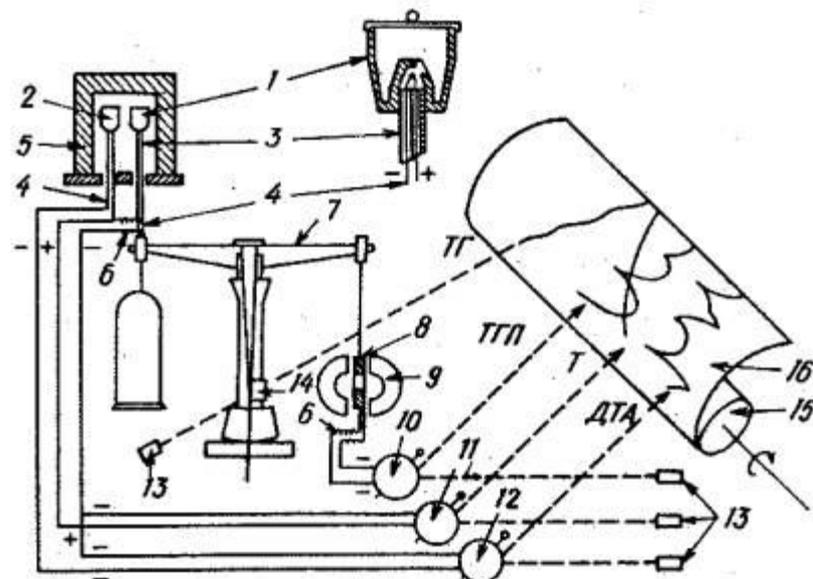
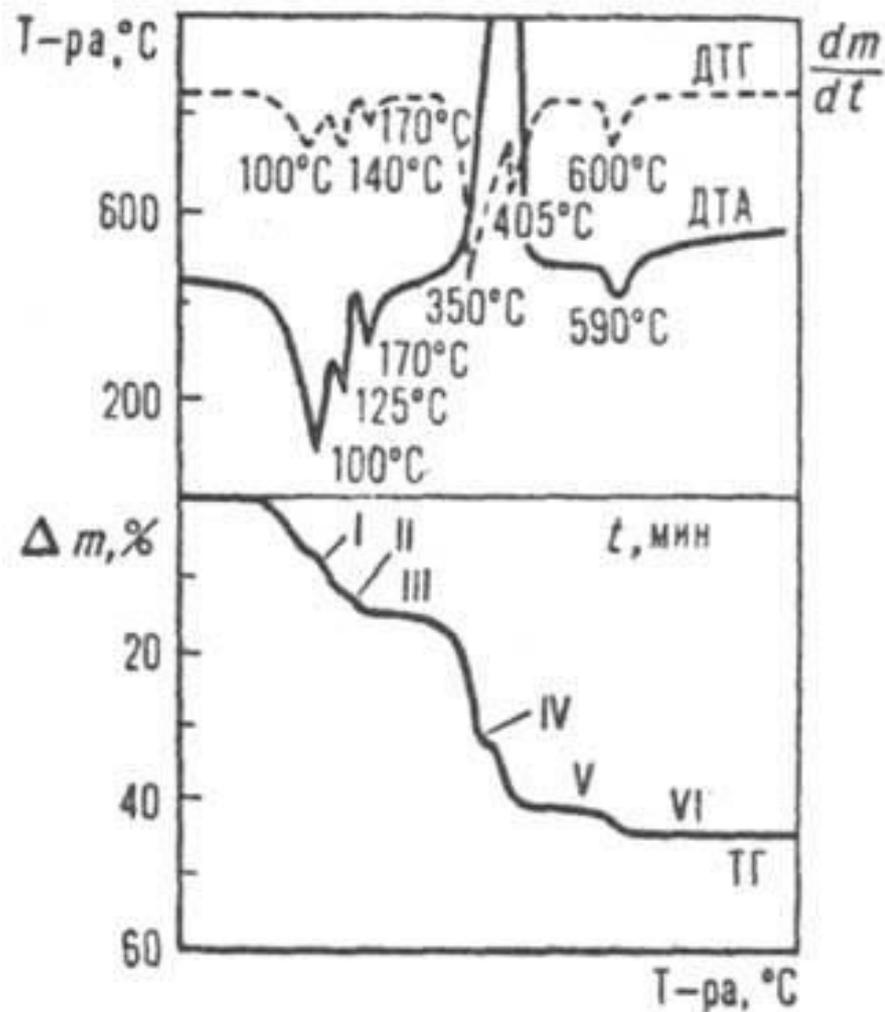
Дифференциальный термический и дифференциальный термогравиметрический анализы (ДТА-ДТГ)

ДЕРИВАТОГРАФИЯ (от лат. derivatus - отведенный, отклоненный и греч. grapho - пишу)
Комплекс методов определения измеряемого параметра как функции температуры.- получение кривых нагревания или охлаждения с целью установления эндо-, экзотермических эффектов (Сочетание дифференц. термич. анализа (ДТА) с одним или несколькими физ. или физ.-хим. методами, напр., с термогравиметрией, термомех. анализом (дилатометрия), масс-спектрометрией и эманационным термич. анализом)

Исследование физико-химических и химических превращений вещества при программированном изменении его температуры и регистрация разности температур между исследуемым веществом и термоинертным эталоном сравнения в зависимости от температуры или времени ее изменения по заданной программе.
Оцениваются интенсивности или площади термических эффектов (по кривым дифференциального термического анализа ДТА), и величины изменения массы (по кривым дифференциального термогравиметрического анализа ТГ, ДТГ).

Во всех случаях наряду с превращениями в в-ве, происходящими с тепловым эффектом, регистрируют изменение массы образца (жидкого или твердого). Это позволяет сразу однозначно определить характер процессов в в-ве, что невозможно сделать по данным только ДТА или др. термич. метода. В частности, показателем фазового превращения служит тепловой эффект, не сопровождающийся изменением массы образца.





Дериватограмма $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$. ТГ – термогравиметрич. кривая; ДТА – кривая дифференциального термич. анализа; ДТГ – дифференциальная термогравиметрич. кривая.

- I – $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- II – $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
- III – $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3$;
- IV – $\text{Gd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$;
- V – $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$;
- VI – Gd_2O_3 .

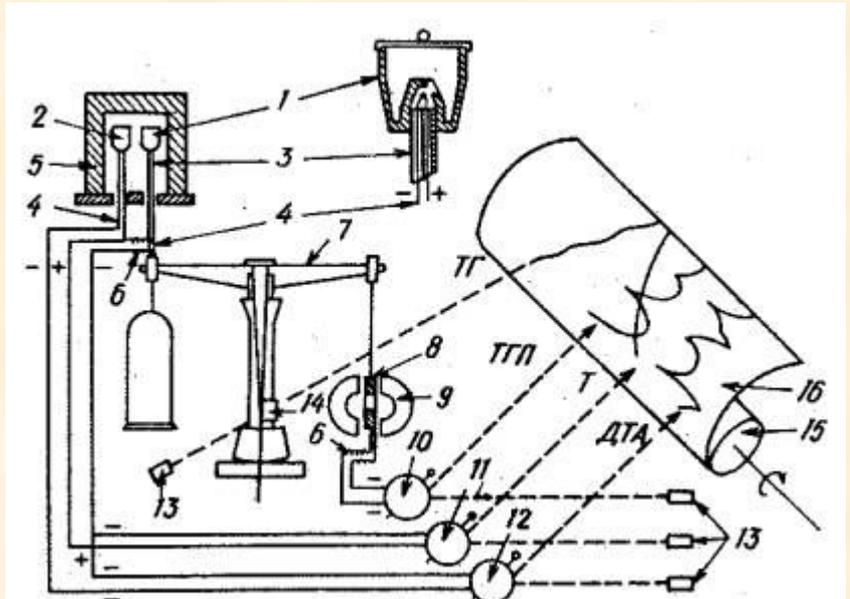
исследуемым в-вом помещают на термобару, свободно подвешенную на
 Прибор, регистрирующий одновременно термич. и термогравиметрич.
 коромысле весов. Такая конструкция позволяет записывать сразу 4
 изменения наз. дериватографом. В дериватографе, действие к-рого
 зависимости:

основано на сочетании ДТА с термогравиметрией, держатель с
 разности $t-r$ исследуемого образца и эталона, к-рый не претерпевает
 исследуемым в-вом помещают на термобару, свободно подвешенную на
 коромысле весов. Такая конструкция позволяет записывать сразу 4
 изменения массы Dm от t -ры (термогравиметрич. кривая), скорости
 зависимости:

изменения массы, т.е. производной dm/dt , от t -ры (дифференц.
 разности $t-r$ исследуемого образца и эталона, к-рый не претерпевает
 термогравиметрич. кривая) и t -ры от времени
 превращений, от времени t (кривая ДТА),

При этом удастся установить последовательность превращений в-ва и
 изменения массы Dm от t -ры (термогравиметрич. кривая), скорости
 изменения массы, т.е. производной dm/dt , от t -ры (дифференц.
 термогравиметрич. кривая) и t -ры от времени

При этом удастся установить последовательность превращений в-ва и
 определить кол-во и состав промежут. продуктов



Термоаналитические исследования

Термический анализ основан на свойствах минералов – и жидкостей в них - Комплексный многофункциональный анализ –выдлнение воды, окисление, восстановление, полиморфные переходы. Возможна диагностика более 900 минеральных видов и отдельных разновидностей в группах минералов и изоморфных сериях. Регистрация фазовых превращений, оценка физико-химических, литологических, структурных и технологических характеристик (влагосодержание, адсорбционная способность, степень структурной упорядоченности, термоустойчивость, температуры обжига, фазовых превращений и т.д.). Анализ тонкодисперсных и метамиктных минералов (рентгеноаморфных фаз). Микронавески, экспрессность при массовых определениях **при нагревании испытывать структурные преобразования (дегидратация, деструкция, полиморфные и фазовые превращения), что находит отражение на кривых нагревания ДТА (дифференциальный термический анализ) и ДТГ (дифференциальная термогравиметрия). На зарегистрированной кривой ДТА проявляют себя**

- проводить качественный фазовый анализ на термоактивные фазы, основываясь на аддитивности кривых ДТА ;
- проводить количественный фазовый анализ с оценкой содержания каждой термоактивной фазы по кривым потери массы (ДТГ);
- выявлять и проводить диагностику термоактивных фаз, содержащихся в руде по характеристическим эффектам каждой из ее фаз, а также характер их взаимодействия; Термоаналитические исследования позволяют решать широкий спектр задач.
- при отработке технологии передела рудопределять температуру вскрытия руды и ее взаимодействие с тем или иным реагентом, равно как и характер взаимного влияния фаз на температуру вскрытия.
- проводить качественный фазовый анализ на термоактивные фазы, основываясь на аддитивности кривых ДТА ,
- проводить количественный фазовый анализ с оценкой содержания каждой термоактивной фазы по кривым потери массы (ДТГ);
- оценивать термоустойчивость (температуру деструкции) пробы и ее фаз, а также характер их взаимодействия;
- при отработке технологии передела рудопределять температуру вскрытия руды и ее взаимодействие с тем или иным реагентом, равно как и характер взаимного влияния фаз на температуру вскрытия.

на кривых ДТА и ДТГ проявляются все термоактивные фазы, в том числе порообразующие – карбонаты, слоистые силикаты

В условиях эксперимента важнейшими факторами успеха является

масса пробы и скорость ее нагревания

Первый основной эффект с потерей массы (20-26% масс.) связан с дегидратацией пробы и выходом сорбированных газов, второй (400-500 °С) и третий (600-700 °С) эффекты определяются фазовыми превращениями оксидов.

Оптимальная масса анализируемой пробы 20 - 50 мг. Скорость нагревания подбирается для конкретного объекта и часто является

На кривых ДТА и ДТГ проявляются все термоактивные фазы, в методическом приемом для разделения пиков нескольких близко расположенных термоэффектов.

В условиях эксперимента важнейшими факторами успеха является масса пробы и скорость ее нагревания.

Чем меньше масса пробы, тем более надежную температуру термопревращений получают в эксперименте. Оптимальная масса анализируемой пробы 20 - 50 мг. Скорость нагревания подбирается для конкретного объекта и часто является методическим приемом для разделения пиков нескольких близко расположенных термоэффектов.

значениями термоэффектов.

Учесть эти особенности анализируемого материала, существенно осложняющие фазовую диагностику проб методами термоанализа, и скорректировать окончательные выводы можно лишь на основе сопоставления полученных данных с результатами других

инструментальных методов изучения этих сложных типов руд.

диагностика каждой индивидуальной по минеральному составу фазы представляет большую сложность, что является следствием, прежде всего, Термический анализ проводится на дериватографах венгерской фирмы

М.О.М (лучше с газотитриметриком) или на любой другой термической установке зарубежных фирм (отечественная промышленность такие установки не выпускает), например, фирмы Netzsch STA 449с, японской формы Rigaku, др.

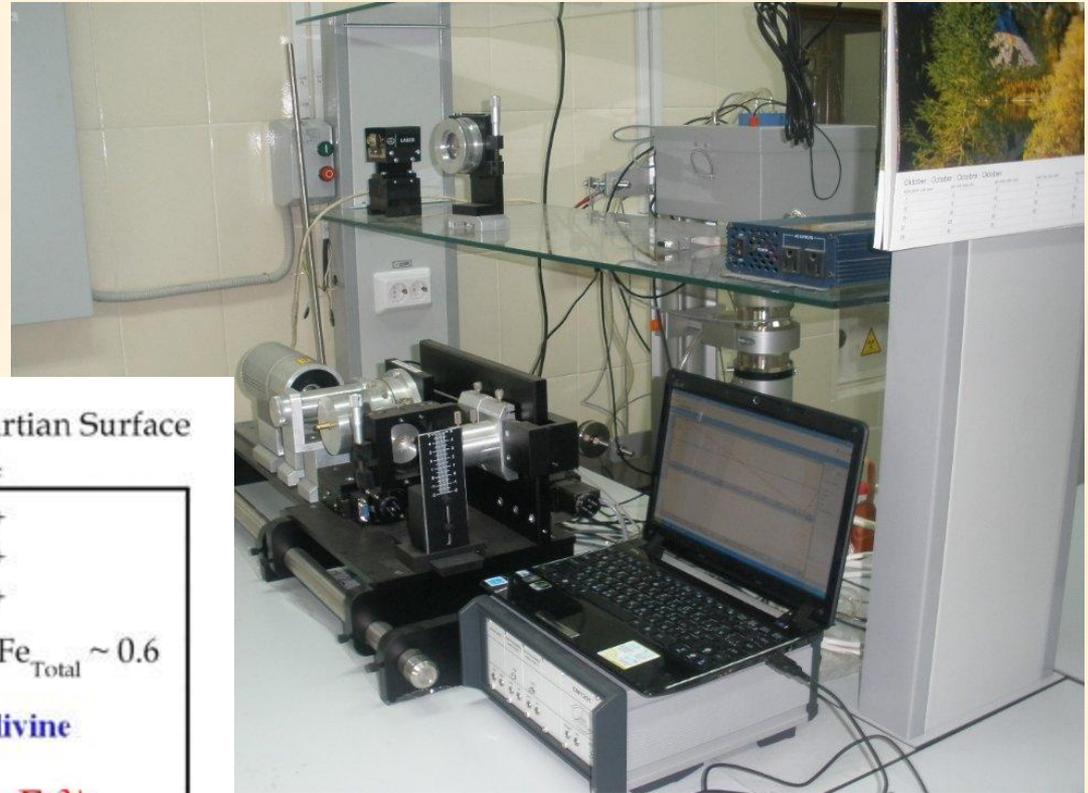
Учесть эти особенности анализируемого материала, существенно осложняющие фазовую диагностику проб методами термоанализа, и скорректировать окончательные выводы можно лишь на основе сопоставления полученных данных с результатами других инструментальных методов изучения этих сложных типов руд.

Термический анализ проводится на дериватографах венгерской фирмы М.О.М (лучше с газотитриметриком) или на любой другой термической установке зарубежных фирм (отечественная промышленность такие установки не выпускает), например, фирмы Netzsch STA 449с, японской формы Rigaku, др.

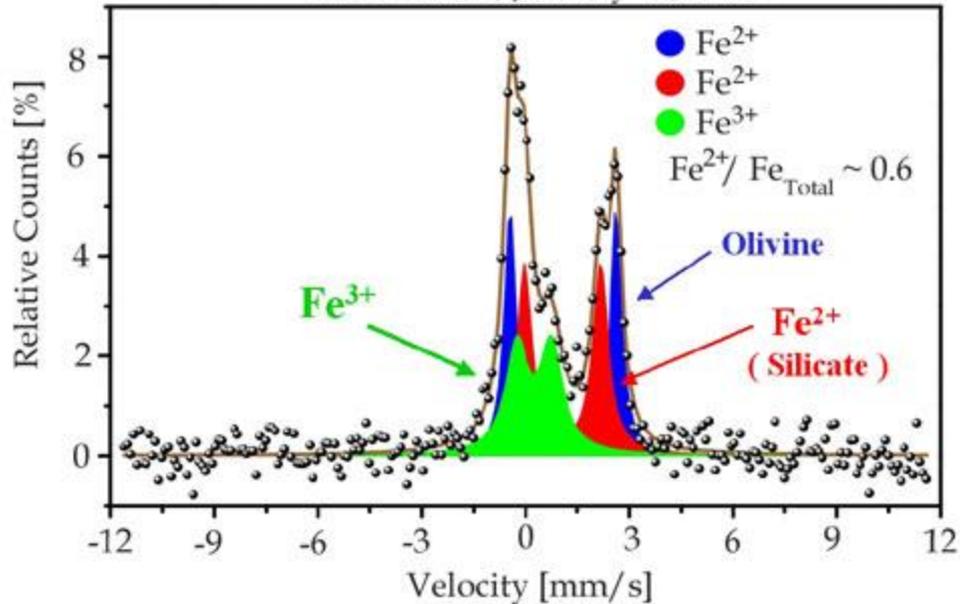
Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС)

- Сущность метода **ЯГРС** -Мессбауэровская спектроскопия основана заключается в эффекте резонансного поглощения и испускания γ -квантов ядрами изотопов в твердом теле без потери энергии на отдачу
- Эффект Р.Мессбауэра, используется для определения **минеральных и валентных форм железа** и выявления их количественного соотношения в океанических рудах.

Мессбауэровский спектрометр



First Mössbauer Spectrum Recorded on Martian Surface
Gusev Crater, January 17, 2004



Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС)

К недостаткам метода относится низкая хим. чувствительность, требующая использования относительно большого кол-ва вещества (0,01—1 г/см³), и необходимость применения спец. мессбауэровских ядер, что очень сужает число объектов исследования.

Эффект открыт в 1958 г. немец физ. Р. Д. Мессбауэром и назван его именем.

Применение ЯГР положило нач. развитию метода исследования тв. вещ-в — ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС или ГРС), отличающ. уникальной разреш. способностью, превосходящей все др. известные методы в измерит. технике, а также чувствит-тью к быстрым дина-мич. процессам.

К недостаткам метода относится низкая хим. чувствительность, требующая использования относительно большого кол-ва вещества (0,01—1 г/см³), и необходимость применения спец. мессбауэровских ядер, что очень сужает число объектов исследования.

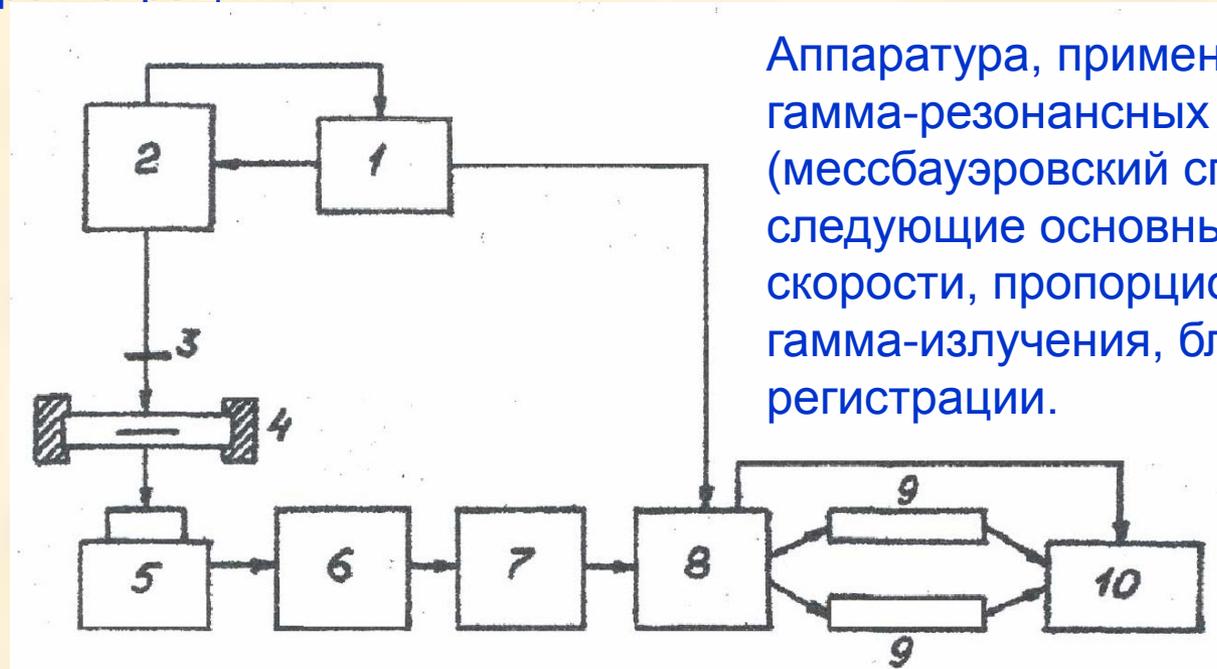
Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС)

Из анализа мессбауэровских спектров можно получить следующую информацию:

- о валентных состояниях ионов железа в минералах и характере их химической связи;
- об особенностях состава минералов (заселенность кристаллографических позиций, наличие изоморфных замещений, в ряде случаев расчет кристаллохимических формул);
- об особенностях структуры минералов (число занимаемых позиций ионами железа, их координация, характер распределения в структуре, а также характер искажения координационных полиэдров);
- о магнитной структуре минералов (фазовые магнитные переходы, идентификация магнитного упорядочения и явлений суперпарамагнетизма);
- о фазовом анализе руд и пород в отношении минералов железа.

Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС)

Аппаратура, применяемая для получения гамма-резонансных спектров (мессбауэровский спектрометр) содержит следующие основные блоки: блок задания скорости, пропорциональный детектор гамма-излучения, блок спектроскопии и блок регистрации.



Аппаратура, применяемая для получения гамма-резонансных спектров (мессбауэровский спектрометр) содержит следующие основные блоки: блок задания скорости, пропорциональный детектор гамма-излучения, блок спектроскопии и блок регистрации.

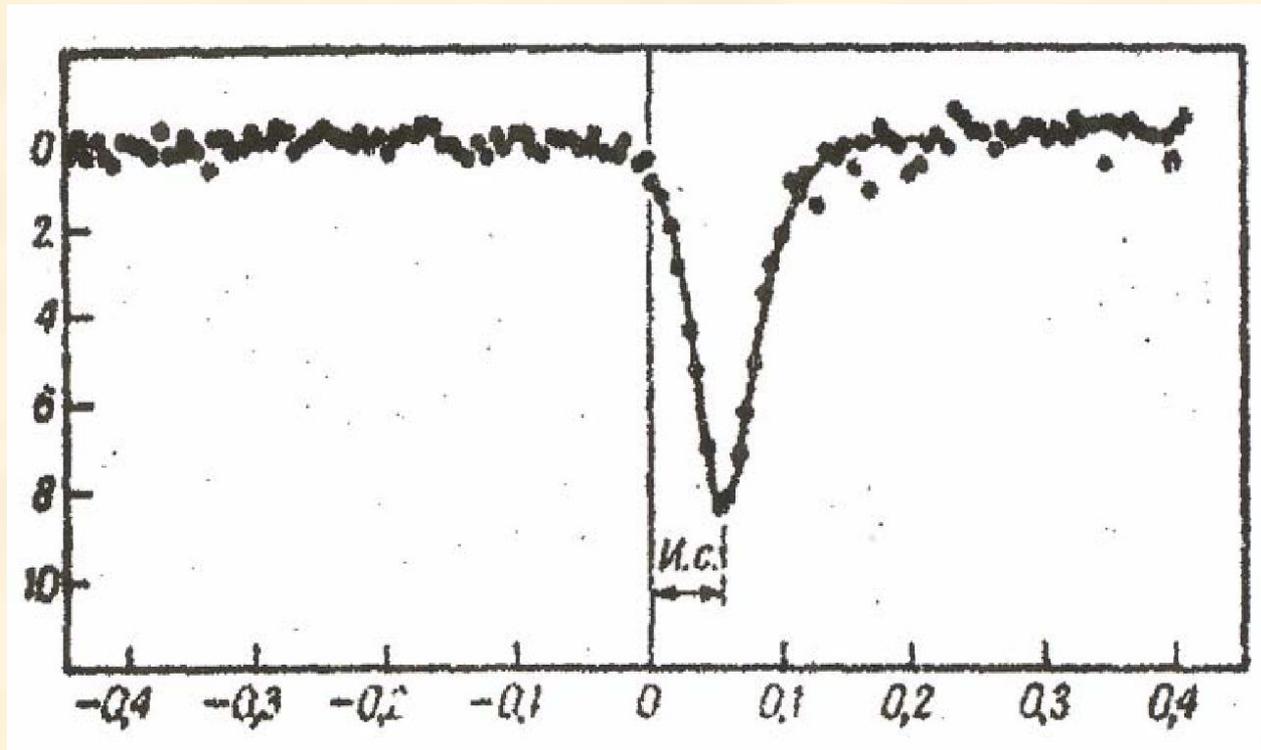
Схема спектрометра для изучения гамма-резонансных спектров:

1 – низкочастотный генератор, 2 – электродинамический вибратор, 3 – источник гамма-квантов (изотоп ^{57}Co), 4 – образец, 5 – детектор гамма-квантов, 6 – усилитель, 7 – дискриминатор, 8 – схема управления, 9 – пересчетное устройство, 10 – блок печати

Если в источнике и в поглотителе ядра находятся в неодинаковых условиях, то кривые испускания и поглощения сдвигаются друг относительно друга и минимум спектральной кривой оказывается при отличной от нуля скорости. Если в источнике и в поглотителе ядра находятся в неодинаковых условиях, то кривые испускания и поглощения сдвигаются друг относительно друга и минимум спектральной кривой оказывается при отличной от нуля скорости.

ЯГР-спектроскопия позволяет определить следующие характеристики эффекта Мессбауэра: 1. Положение центра линии; 2. Ширину линии; 3. Интенсивность линии или вероятность эффекта Мессбауэра; 4. Особенности формы линии (асимметрию линии и т.п.); 5. Тонкую структуру, т.е. положение и относительную интенсивность отдельных линий в спектре. Скорость, мм/с

ЯГР-спектроскопия позволяет определить следующие характеристики эффекта Мессбауэра: 1. Положение центра линии; 2. Ширину линии; 3. Интенсивность линии или вероятность эффекта Мессбауэра; 4. Особенности формы линии (асимметрию линии и т.п.); 5. Тонкую структуру, т.е. положение и относительную интенсивность отдельных линий в спектре. Скорость, мм/с

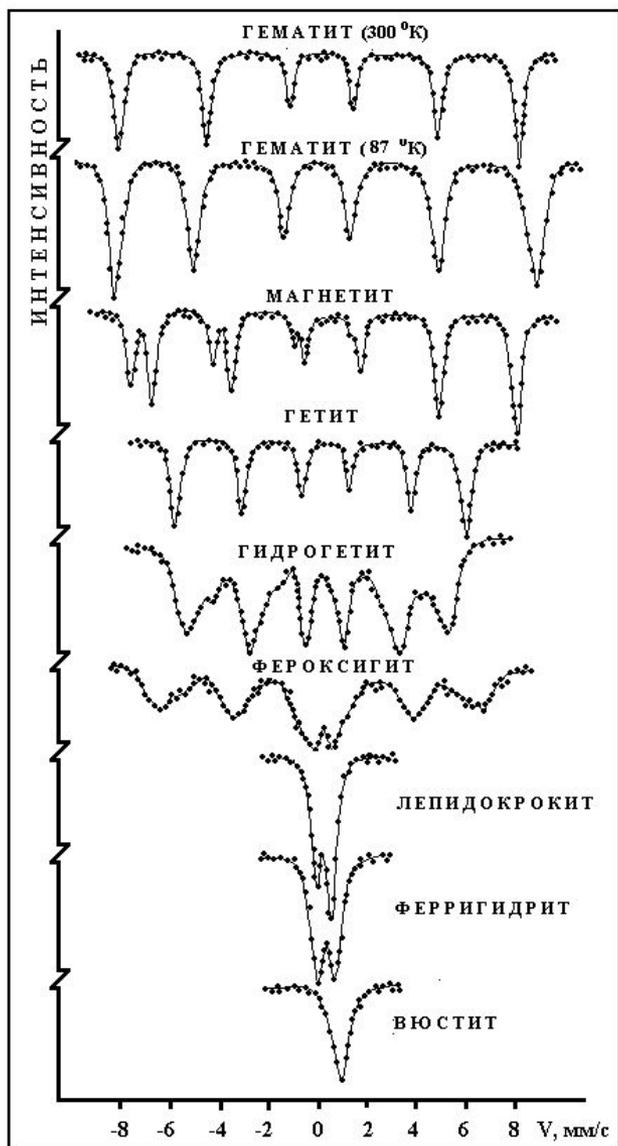


Форма мессбауэровского спектра ядер поглотителя

Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС)

Из-за различия состава, кристаллической и магнитной структуры минералов их мессбауэровские спектры различны. Иллюстрацией этого могут служить ЯГР-спектры Fe57 оксидов и гидроксидов железа (рис).

Суть фазового минералогического анализа с использованием мессбауэровской спектроскопии сводится к тому, что сложный спектр руд раскладывается на составляющие, закономерные комбинации которых относятся к слагающим минералам, и по их параметрам производится идентификация. Относительное содержание железа, связанного с каждой минеральной формой определяется по площадям составляющих компонент.



Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС)

- Для определения массовых содержаний железа, связанных с каждой фазой, можно использовать данные химического или ядерно-физического анализа по общему содержанию железа и относительное распределение железа по фазам из данных ЯГР.
- Определение соотношения двух- и трехвалентного железа в минералах имеет важное значение для характеристики состава минералов, правильного представления их кристаллохимических формул и определения технологических свойств, а также служит индикатором окислительно-восстановительной обстановки процессов минералообразования. Основными показателями валентности железа в ЯГР-спектрах являются изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление, численные значения которых позволяют диагностировать ту или иную валентную форму железа и его координацию. Оценка соотношения двух- и трехвалентного железа определяется по отношению площадей их резонансных пиков $S_{Fe^{3+}}/S_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{3+}}/Fe^{2+}$, где C - константа, зависящая от вероятности величины резонансного эффекта для ионов железа различной валентности, близкая к 1. На практике вместо отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} чаще используют коэффициент окисления железа $K_o = Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$.

Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС)

Характер распределения ионов железа по кристаллографическим позициям (упорядоченный - неупорядоченный) несет в себе информацию не только о физико-химических условиях минералообразования, но и о технологических свойствах минералов.

Мессбауэровская спектроскопия характеризует более ближний порядок, нежели дальний в отличие от рентгенографии.

По анализу числа наблюдаемых дублетов в ЯГР-спектре, уширения резонансных линий и оценки их площадей можно судить о степени упорядочения катионов в структуре, используя формулу $S=(2R-N)/N$, где N - общее число ионов железа, R - число ионов железа, занимающих свои позиции.

Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС) (ЯГРС)

Наряду с изучением особенностей структуры минералов, ЯГР-спектроскопия позволяет судить об их составе, решать задачи с широко распространенными изоморфными замещениями в структуре, которые прямо связаны с условиями минералообразования. ЯГР-спектроскопия дает ценную информацию не только о кристаллической структуре минералов, но и о магнитной. Как правило, все парамагнетики имеют ЯГР-спектры в виде дублета, а магнитоупорядоченные ферро-, ферри- и антиферромагнетики - из одного или нескольких секстиплетов.

Основные исследуемые минералы:

Пирит (FeS_2). Марказит (FeS_2). Группа пирротина (Fe_{1-n}S). Халькопирит (CuFeS_2). Кубанит (CuFe_2S_3). Борнит (Cu_5FeS_4). Сфалерит (ZnS). Грейгит (Fe_3S_4). Арсенопирит (FeAsS). Станин ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$).

Пирит (FeS_2). Мессбауэровский спектр пирита представляет собой дублет с изомерным сдвигом (δ^*) 0,31 мм/с и квадрупольным расщеплением (Δ) 0,62 мм/с. Особенностью спектра пирита является то, что изомерный сдвиг ионов Fe^{2+} пирита лежит в диапазоне значений ионов Fe^{3+} соединений железа с ионным характером химической связи. Это объясняется тем, что ионы Fe^{2+} пирита находятся в низкоспиновом состоянии. Данное обстоятельство часто вызывает затруднение в диагностике пирита, когда он находится в сочетании с парамагнитными минералами содержащими ионы Fe^{3+} .

Марказит (FeS_2). Мессбауэровский спектр марказита близок к спектру пирита с чуть меньшим изомерным сдвигом (0,29 мм/с) и квадрупольным расщеплением (0,54 мм/с).

Группа пирротина. В семейство минералов группы пирротина входят: троилит FeS , моноклинный пирротин Fe_7S_8 и гексагональные пирротины Fe_9S_{10} , $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ и $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$. Троилит и промежуточные гексагональные пирротины - антиферромагнетики, моноклинный пирротин - ферромагнетик с точкой Кюри 300-320°C. Мессбауэровские спектры всех минералов этого семейства описываются секстетам: троилит - одним, моноклинный пирротин Fe_7S_8 (тип структуры 4C) - тремя, гексагональный пирротин Fe_9S_{10} (5C) и $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ (11C) – пятью, $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ (6C) – тремя. Такое разнообразие мессбауэровских спектров обусловлено различным числом вакансий ионов железа в структуре минералов этой группы.

Халькопирит (CuFeS_2). Мессбауэровский спектр халькопирита как кубической модификации, так и тетрагональной описывается одним секстетом. Спектры отличаются по величине магнитного поля и изомерному сдвигу ионов железа. Если у кубического халькопирита величина изомерного сдвига составляет 0,41 мм/с и магнитное поле 353 кЭ, то в тетрагональном халькопирите соответственно 0,2 мм/с и 246 кЭ. Различия по изомерному сдвигу обусловлены степенью ионности-ковалентности химической связи ионов Fe^{3+} , большей ионностью в кубическом и меньшей в тетрагональном. Исходя из величин магнитного поля большее магнитное упорядочение имеет кубический халькопирит.

Кубанит (CuFe_2S_3). Мессбауэровский спектр кубанита описывается, как и халькопирит, секстетом от ионов Fe^{2+} четверной координации. Ряд исследователей считает, что в решетке кубанита имеет место электронный обмен между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} и его формулу следует записывать как $(\text{CuFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{S}_3)$.

Борнит (Cu_5FeS_4). Борнит парамагнитен, вследствие этого его мессбауэровский спектр - дублет с изомерным сдвигом 0,38 мм/с и близким к нулю квадрупольным расщеплением, Величина изомерного сдвига указывает на трехвалентное состояние ионов Fe в четверной координации.

