

LA CRISTALOQUIMICA DE LOS DISULFUROS CON LA ESTRUCTURA TIPO PIRITA

C. J. FERNANDEZ, D. MOREIRAS y A. PANIAGUA

TRABAJOS DE GEOLOGIA Fernández, C. J., Moreiras, D. y Paniagua, A. (1984).—La cristaloquímica de los disulfuros con la estructura tipo pirita. *Trabajos de Geología*, Univ. de Oviedo, 14, 199-215.



Los dicalcogenuros de los elementos de transición presentan afinidad para cristalizar según la estructura de la pirita (cúbica Pa3). La pirita presenta una estructura cuasihomocoordinacional derivada de la estructura tipo cloruro sódico. Su estructura electrónica viene determinada por los enlaces metal-azufre y los enlaces azufre-azufre, mientras que las interacciones metal-metal carecen de importancia y están condicionadas por la fuerza del campo de ligandos. En la serie $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2\text{-CuS}_2\text{-ZnS}_2$ los parámetros de celda aumentan a lo largo de la serie, y éste aumento está ligado directamente al aumento de la población electrónica en los niveles e_g^* antienlazantes. Mientras la mayor parte de los cationes presentan estado de oxidación +2, el cobre aparece esencialmente en estado de oxidación +1. Existe una cierta deslocalización de los electrones en los niveles de la banda de valencia del azufre, lo que influye en las propiedades eléctricas y magnéticas de las distintas fases. Se ha observado un número de fases intermedias naturales y artificiales en la serie, estableciéndose relaciones lineales entre composición y parámetro de celda en los sistemas $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$, $\text{CoS}_2\text{-NiS}_2$, $\text{NiS}_2\text{-CuS}_2$, $\text{FeS}_2\text{-CuS}_2$, $\text{FeS}_2\text{-NiS}_2$ y $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$. Las relaciones observadas en este trabajo son:

$$\begin{aligned}\text{FeS}_2\text{-CoS}_2: & \quad a(\text{Å}) = (5 \cdot 413 + A') + 0.0013 X \\ \text{CoS}_2\text{-NiS}_2: & \quad \text{Idem.} \\ \text{NiS}_2\text{-CuS}_2: & \quad \text{Idem.}\end{aligned}$$

donde A' presenta el valor 0 en la serie $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$, 0.13 en la serie $\text{CoS}_2\text{-NiS}_2$ y 0,26 en la serie $\text{NiS}_2\text{-CuS}_2$. X es el porcentaje en peso molecular del disulfuro cuyo catión presenta mayor número atómico, y $a(\text{Å})$ es el parámetro de celda.

Estas relaciones tienen una influencia directa sobre la estabilidad de las fases puras y de los compuestos intermedios, condicionando su existencia en la naturaleza.

The dichalcogenides of the transition metals shows a tendency to crystallize in the pyrite structure (cubic Pa3). It is a cuasihomocoordinational structure closely related to that of sodium chloride. The electronic structure is governed by the metal-sulfur bonds, and the sulfur-sulfur bonds, while the metal-metal interactions can be neglected as specific bonds, and are conditioned by the ligand-field forces. In the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2\text{-CuS}_2\text{-ZnS}_2$ series, the cell parameters increase along the series, as the electronic population in the e_g^* levels increases. While the majority of the cations are in the +2 oxidation state, copper is essentially in the +1 oxidation state. A relative electronic delocalization is observed in the sulfur band levels, and it is closely related to the electric and magnetic properties of the various compounds. A number of the intermediate, natural and synthetic phases are observed in the series. Linear relations between composition and cell parameters exist in the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$, $\text{CoS}_2\text{-NiS}_2$, $\text{NiS}_2\text{-CuS}_2$, $\text{FeS}_2\text{-CuS}_2$, $\text{FeS}_2\text{-NiS}_2$ and $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$ systems. The relations observed in this work are:

$$\begin{aligned}\text{FeS}_2\text{-CoS}_2: & \quad a(\text{Å}) = (5 \cdot 413 + A') + 0.0013 X \\ \text{CoS}_2\text{-NiS}_2: & \quad \text{Idem.} \\ \text{NiS}_2\text{-CuS}_2: & \quad \text{Idem.}\end{aligned}$$

where A' is 0 in the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ system, 0.13 in the $\text{CoS}_2\text{-NiS}_2$ system and 0.26 in the $\text{NiS}_2\text{-CuS}_2$ system. X is the mole per cent of the disulfide in which the atomic number of metal is highest, and $a(\text{Å})$ is the cell parameter.

The stability of the end-members and the intermediate phases is directly influenced by these relations. Their existence is conditioned by this fact.

C. J. Fernández, D. Moreiras y A. Paniagua, Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo, España. Manuscrito recibido el 4 de mayo de 1984.

1. INTRODUCCIÓN

Los calcogenuros están representados por minerales con enlaces covalentes de tipo donor-aceptor. Los átomos de elementos con electronegatividad suficiente como para aceptar electrones, toman el papel de cationes, mientras que por el contrario los átomos de elementos p, con electrones p^{1-3} , y elementos d con cinco o más electrones d toman el papel de aniones. En base a su estructura los calcogenuros pueden ser homocoordinacionales, cuasihomocoordinacionales, heterocoordinacionales y cristales moleculares (Godovikov 1980).

Entre las estructuras que se encuadran dentro del segundo grupo se encuentra la estructura de la pirita. En general cristalizan según esta estructura fases de fórmula general MX_2 , donde M puede ser Mn, Fe, Ru, Os, Co, Ni, Ir, Pd, Cu, Mg, Zn, Cd, Pt, Au, y Si, y X puede ser S, As, Sb, Bi, Se, Te (Tabla I).

La pirita (FeS_2), además de ser el miembro más importante de este grupo, es el sulfuro más abundante en la corteza terrestre, y fue una de las primeras estructuras cristalinas analizadas por difracción de rayos X (Bragg 1913). La estructura de la pirita deriva de la estructura del tipo NaCl. Se basa en una ordenación cúbica de caras centradas, en la que los cationes se localizan en las posiciones del Na, y los aniones, que se presentan como unidades S_2 , se localizan de tal modo que el centro de cada enlace S-S se corresponde con una posición Cl, y los grupos disulfuro orientan sus ejes según las cuatro direcciones (111) del cubo. Cada átomo de azufre enlaza con tres átomos metálicos y otro átomo de azufre en la unidad S_2 , conformándose como un tetraedro distorsionado. Cada catión a su vez se encuentra coordinado con seis átomos de azufre, formando un octaedro que se comprime a lo largo de un eje ternario, y que comparte las aristas con los octaedros vecinos (Fig. 1). La primera evidencia de que en la pirita el enlace es esencialmente covalente viene dada por el hecho de que la distancia metal-azufre en la pirita es de 2.262 Å (Brostigen y Kjekshus

1969), la cual es significativamente menor que la distancia teórica obtenida a partir de la suma de los radios iónicos del $^{VI}Fe^{2+}$ y el $^{IV}S^{2-}$, que es de 2.62 Å. En base a la disposición atómica y a las distancias interatómicas se ha llegado a suponer que existe una hibridación de los orbitales 3s y 3p del azufre para construir orbitales híbridos sp^3 (Brostigen y Kjekshus 1970, Burns y Vaughan 1970, Goodenough 1972, Bither *et al.* 1968), de tal modo que uno de los cuatro orbitales participa en el enlace con otro ión, azufre y los otros tres se relacionan con tres iones metálicos. En base a consideraciones análogas se puede suponer también que los orbitales 4s, 4p, y el grupo e_g de los orbitales 3d de los cationes, es decir, aquellos que se orientan en dirección a los iones azufre, forman orbitales híbridos del tipo d^2sp^3 .

El carácter covalente del enlace de los orbitales híbridos de aniones y cationes da lugar a la aparición de una serie de siete orbitales moleculares de enlace: 1 σ_{s-s} + 6 σ_{m-s} , y otra serie de orbitales σ^* antienlazantes. El hecho de que el

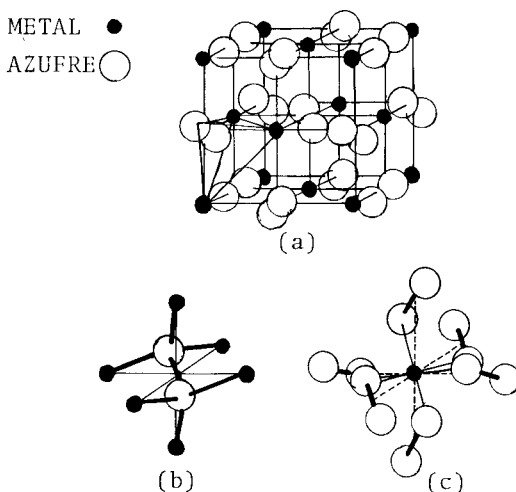


Fig. 1.—Estructura de la pirita y poliedros de coordinación: a) celda unidad; b) coordinación del grupo S_2 ; c) coordinación del átomo metálico.

TABLA I.—Fases puras y compuestos intermedios con la estructura de la pirita.

	MS ₂	MSe ₂	MTe ₂	MAs ₂	MSb ₂	MBi ₂
MgX ₂	MgS ₂	MgSe ₂	MgTe ₂	—	—	—
SiX ₂	—	—	—	SiAs ₂	—	—
MnX ₂	hauerita MnS ₂	MnSe ₂	MnTe ₂	—	—	—
FeX ₂	pirita FeS ₂	FeSe ₂	FeTe ₂	—	—	—
CoX ₂	cattierita CoS ₂	trogitalita CoSe ₂	CoTe ₂	—	—	—
NiX ₂	vaesita NiS ₂	penroseita NiSe ₂	NiTe ₂	NiAs ₂	—	—
CuX ₂	CuS ₂	krutaita CuSe ₂	CuTe ₂	—	—	—
ZnX ₂	ZnS ₂	ZnSe ₂	—	—	—	—
RuX ₂	RuS ₂	RuSe ₂	RuTe ₂	—	—	—
RhX ₂	—	RhSe ₂	RhTe ₂	—	—	—
PdX ₂	—	PdSe ₂	—	PdAs ₂	PdSb ₂	michenerita PdBi ₂
CdX ₂	CdS ₂	CdSe ₂	—	—	—	—
OsX ₂	OsS ₂	OsSe ₂	OsTe ₂	—	—	—
IrX ₂	IrS ₂	—	—	—	—	—
PtX ₂	—	—	—	sperrylita PtAs ₂	geversita PtSb ₂	PtBi ₂
AuX ₂	—	—	—	—	aurostibita AuSb ₂	—
COMPUESTOS INTERMEDIOS	bravoita (Ni, Co, Fe) S ₂		fukuchilita (Cu, Fe) S ₂		villamaninita (Cu, Ni, Co, Fe) S ₂	

azufre sea más electronegativo que los metales de transición provoca el que los orbitales de enlace σ* sean en principio aniónicos y estén completamente ocupados con 14 electrones (12 de la unidad S₂ y 2 del catión metálico). En los pares disulfuro el orbital molecular p σ está desocupado, por lo que los orbitales de antienlace de las distintas fases son esencialmente catiónicos y están parcial o totalmente ocupados. En una primera aproximación, debido a que los

orbitales t_{2g} no participan en los enlaces σ con el azufre, se consideró que permanecían no enlazantes. No obstante, esta opinión ha sido rechazada por Burns y Vaughan (1970), quienes consideraron que estos orbitales participan en enlaces π con los orbitales 3d del azufre. Es preciso señalar que debido a una distorsión romboédrica del octaedro de azufre, los orbitales t_{2g} en la estructura de la pirita no están ya degenerados. La interacción covalente de los

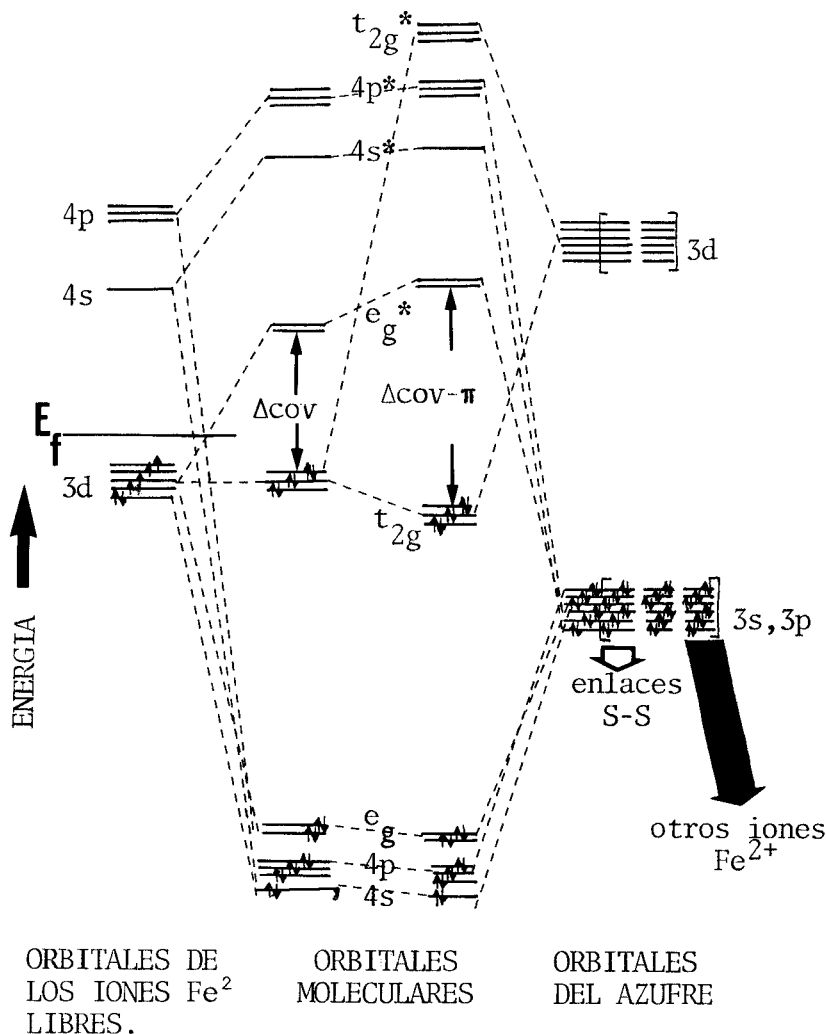


Fig. 2.—Diagrama de los orbitales moleculares de la pirita (FeS_2) según datos de Burns y Vaughan (1970).

orbitales e_g del catión con los orbitales híbridos sp^3 del azufre provoca la desestabilización de estos orbitales para formar una estrecha banda de antienlace (σ^*). Este es uno de los motivos, junto con la deslocalización parcial de los electrones de la banda de valencia del azufre (significativamente más intensa cuando el catión es el cobre), para la aparición de conductividad metálica en ciertos compuestos del grupo. Dado que los seis electrones $3d$ del Fe^{2+} están presentes en los orbitales t_{2g} en la pirita, la banda e_g^* permanece vacía (Fig. 2). En la serie FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 - CuS_2 - ZnS_2 la banda e_g^* va

siendo ocupada progresivamente, y este aumento de la población de electrones motiva el aumento de las distancias de enlace, debido a la reducción de la unión covalente de los orbitales e_g con los orbitales del azufre, como consecuencia de la repulsión electrónica creciente en la serie. Esto implica que todos los parámetros aumentan en la serie, lo que se verifica para todos los miembros, ya sean fases puras o compuestos intermedios. Este aumento de la población de electrones en la banda e_g^* produce además modificaciones en las propiedades físicas de los diversos miembros del grupo, e in-

fluye en su estabilidad. Según Bullett (1982) la ionicidad calculada se incrementa ligeramente a lo largo de la serie, de $\text{Fe}^{+0.6} (\text{S}^{-0.3})_2$ hasta $\text{Zn}^{+1.4} (\text{S}^{-0.7})_2$, lo que implica un porcentaje substancial de orbitales p del azufre desocupados, no sólo en las bandas $\text{S}_2\text{p}\sigma^*$ de antienlace, sino también contribuyendo a las bandas de conducción sp del metal a mayores energías. No obstante, los cálculos de Bullett fueron realizados considerando que el estado de oxidación del metal es siempre +2; sin embargo, estudios espectroscópicos realizados por Folmer y Jellinek (1980) muestran que el cobre en los sulfuros está esencialmente en estado de oxidación +1, lo que invalida esta relación para la fase pura CuS_2 y previsiblemente para aquellos compuestos intermedios que contengan cobre en menor o mayor proporción. Estudios espectroscópicos realizados sobre bravoitas cupríferas y villamaninitas (Fernández, Moreiras y Paniagua, en preparación) corroboran estas previsiones.

2. PRINCIPIOS CRISTALOQUÍMICOS Y ESTRUCTURALES

2.1. Resultados de los cálculos teóricos

En esencia existen tres caminos para el desarrollo de modelos de la estructura electrónica de los minerales: un método fenomenológico, el cual busca un modelo que se sitúe en concordancia con las propiedades de los minerales que se relacionan más directamente con su estructura electrónica, en particular las propiedades eléctricas y magnéticas; un método experimental, que realiza una aproximación en base a que las energías de los electrones en los sistemas minerales pueden ser medidas por técnicas espectroscópicas; y por último, un método calculacional, basado en cualquiera de las sistemáticas de cálculo de la mecánica cuántica. Los tres métodos se pueden contrastar entre sí, de tal modo que se acepta aquel modelo que esté más en consonancia con los datos obtenidos por cualquiera de los tres métodos.

En los cálculos teóricos sobre sulfuros se acepta en general como más apropiado el empleo de modelos de Orbitales Moleculares y de Bandas. Los estudios más recientes han sido realizados por Tossell (in litt.); Tossell, Vaughan y Burdett (1981), y Bullett (1982), según modelos de Orbitales Moleculares (método SCF-X $_{\alpha}$ -SW) y de Bandas respectivamente.

Las energías calculadas están en general en concordancia con las energías medidas por espectroscopía de emisión de fotoelectrones y de emisión y absorción de rayos X. Los resultados muestran que los orbitales $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$ son en esencia combinaciones de enlace y antienlace de los orbitales de valencia s del azufre. Los orbitales $2\sigma_g$ y $1\pi_u$ son en esencia combinaciones de enlace de los orbitales p del anión con el orbital $1\pi_g^*$ constituyendo el orbital de antienlace $p\pi^*$ y el orbital $3\sigma_g$ el orbital $p\sigma^*$ antienlazante. A estas características generales es preciso sumarle el hecho de que los orbitales del grupo S_2 pueden ser perturbados por los orbitales del ión metálico en mayor o menor medida según su naturaleza. Esto es de una cierta importancia. Para que un argumento a nivel cualitativo de Orbitales Moleculares tenga validez general no es necesario el conocimiento exacto de la distribución detallada de la densidad electrónica, pero es preciso determinar cuáles son los electrones estructuralmente activos. Por ejemplo, en un esquema de Campo Cristalino, la pirita (FeS_2) se puede formular como $\text{Fe}^{2+} (\text{S}_2)^{2-}$, asignándole al azufre una configuración $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4$, y al hierro una configuración d^6 , asumiendo que los seis electrones 3d del hierro son determinantes en la estructura. Esto es admisible hasta cierto punto. Un modelo correcto de Orbitales Moleculares puede admitir en una primera aproximación el hecho de que se asignen 14 electrones al grupo S_2^{2-} y 6 electrones 3d al Fe^{2+} , pero es evidente que los seis electrones en los orbitales $3d\pi^*$ de antienlace débil no adquieren un papel determinante en la estructura, siendo los catorce electrones de las unidades disulfuro los que caracterizan la cristalografía del grupo. Los orbitales moleculares del sistema derivados por mezcla de los orbitales vacíos del metal con los cinco orbitales inferiores de valencia del grupo S_2 ($1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$, $1\pi_u$) están totalmente rellenos. Los orbitales derivados por mezcla del orbital $1\pi_g^*$ del grupo S_2 y los orbitales $3d\sigma$ del metal son los que condicionan el cambio del tipo de estructura que se asocia al cambio del número de electrones. Por su interacción se generan dos pares de orbitales, los cuales se orientan respectivamente según el plano XZ y según el plano YZ, considerando como Z el eje entre los dos núcleos. Cada par consta de dos orbitales, uno de enlace (que se designa π_b) y uno de antienlace (π^*). el primero

más estable y el segundo menos estable que el orbital inicial $1\pi_g^*$, estando π_b^2 más concentrado sobre la unidad S_2 y π^* más concentrado sobre el metal, distribuyendo entre los cuatro un máximo de ocho electrones. Asumiendo el hecho de que los electrones que ocupan los orbitales $3d\pi$ del metal (t_{2g}) presentan un carácter de enlazante débil, en consecuencia su efecto estructural será pequeño, y pueden ser ignorados. Esto induce a pensar que los electrones que ocupan entonces los orbitales derivados de la mezcla entre los orbitales d del metal y los π_g del grupo disulfuro sean los que ocupan los orbitales $3d\sigma$ del metal (grupo e_g) y los orbitales del dianión. Los orbitales del sistema metal-dianión vuelven a llenarse a medida que se añaden al sistema electrones en exceso de diez.

Dado que el FeS_2 presenta un sistema de 14 electrones, ambos componentes del orbital π^2 , x e y , pueden estar ocupados, por lo que la disposición de los átomos del metal es la más simétrica posible alrededor de x e y .

En sistemas sucesivos con más de 14 electrones, tienden a llenarse los orbitales π^* , y debido a que estos orbitales enlazan entre cada átomo metálico y su segundo anión vecino, la distancia de enlace dentro del grupo dianión decrece a medida que son añadidos nuevos electrones, lo que viene incrementado por el hecho de que la interacción de cada anión con su metal vecino más próximo sobre la otra mitad del grupo es de antienlace, aumentando así la distancia de enlace entre el átomo metálico y el azufre. Esta variación progresiva se observa en la serie FeS_2 - CuS_2 , tal como lo indica la Tabla II.

Existe en el grupo de la piritita un caso cuyas peculiaridades exigen un análisis cristalográfico más detallado. Según los esquemas del campo cristalino, el CuS_2 se ha interpretado generalmente como Cu^{2+} (d^9) S_2^{2-} . No obstante, estos desarrollos teóricos no coincidían con la evidencia experimental, puesto que los estudios de fotoelectrones de rayos X (Nakai *et al.* 1978; Yamamoto *et al.* 1977; Folmer y Jellinek 1980) muestran que, en este caso en particular, y en todos los sulfuros en general, el cobre está esencialmente en estado de oxidación +1. La ausencia del cobre en estado de oxidación +2 ha sido explicada (Tossell 1978) en base a diagramas de Orbitales Moleculares SCF- X_α de un electrón para las unidades CuS_3 y CuS_4 . En estas unidades la configuración elec-

trónica más estable viene dada rigurosamente en base al hecho de que las energías X_α de los orbitales de un electrón se derivan de la energía total con respecto al número de ocupación. Si un orbital ocupado resulta mayor en energía que un orbital parcialmente vacío, la configuración electrónica puede resultar inestable. Dicho de otra forma, la configuración electrónica viene dada estrictamente por un principio de edificación, aunque siempre hay que tener en mente el hecho de estar omitiendo la interacción provocada por un segundo átomo vecino, es decir, los enlaces S-S en el CuS_2 . También es preciso considerar la dispersión generada por la estructura de las bandas.

En el cálculo de los diagramas de energía de los grupos moleculares CuS_6^{-11} (un sistema d^{10}) y CuS_6^{-10} (d^9) se ha encontrado que el potencial de ionización del orbital $3dt_{2g}$ del cobre puede ser alrededor de 0.5 eV mayor que el de los orbitales no enlazantes $3p$ del azufre para una configuración electrónica de Cu^{2+} , y en torno a 1.5 eV menor para una configuración de Cu^{+} . Este último resultado concuerda mucho mejor con los resultados experimentales, los cuales a su vez muestran que el orbital $3dt_{2g}$ del cobre está menos limitado en energía que los orbitales $3p$ del azufre, y la diferencia es mayor de 1 eV (Yamamoto *et al.* 1977).

Admitiendo la presencia del cobre en estado de oxidación +1 en el CuS_2 , esta aproximación sitúa 4 electrones en los orbitales π^* , antienlazantes entre Cu y S, lo que no permite distinguir entre una configuración $Cu^{2+}S_2^{2-}$ y una configuración $Cu^{+}S_2^{\Gamma}$. Si los niveles $3d$ del cobre y $1\sigma_g$ del azufre se sitúan tan próximos en energía como muestran los cálculos, necesariamente los orbitales formados por su mezcla tienen que ser intermedios en carácter, lo que confiere una cierta ambigüedad a la designación de la configuración electrónica.

Este esquema se muestra en líneas generales de acuerdo con los datos magnéticos admitidos para estos compuestos (Brostigen y Kjekshus 1970).

Con respecto al posible efecto de los enlaces metal-metal sobre la estabilidad de la estructura de la piritita, Norman *et al.* (1978) han estudiado estas interacciones a partir de ciertas moléculas de proteínas mediante cálculos SCF- X_α -SW, y han demostrado que, incluso a distancias mucho menores que las presentes en la piritita (Fe-Fe en piritita: 3.82 Å; Fe-Fe en $Fe_2S_2(SH)_4^{2-}$:

2.70 Å) las interacciones Fe-Fe son muy débiles. El desdoblamiento metal-metal es mucho menor que el desdoblamiento del campo de ligandos. Debido a la poca magnitud de la interacción directa Fe-Fe, su orden viene dado por el grado de favorabilidad de la interacción entre una combinación particular 3d-3d y el ligando, al margen de la interacción en sí misma. Los cálculos de enlace de valencia realizados por Norman *et al.* (1980) y los datos espectrales lo confirman.

2.2. Estudios espectrales en el grupo de la pirita

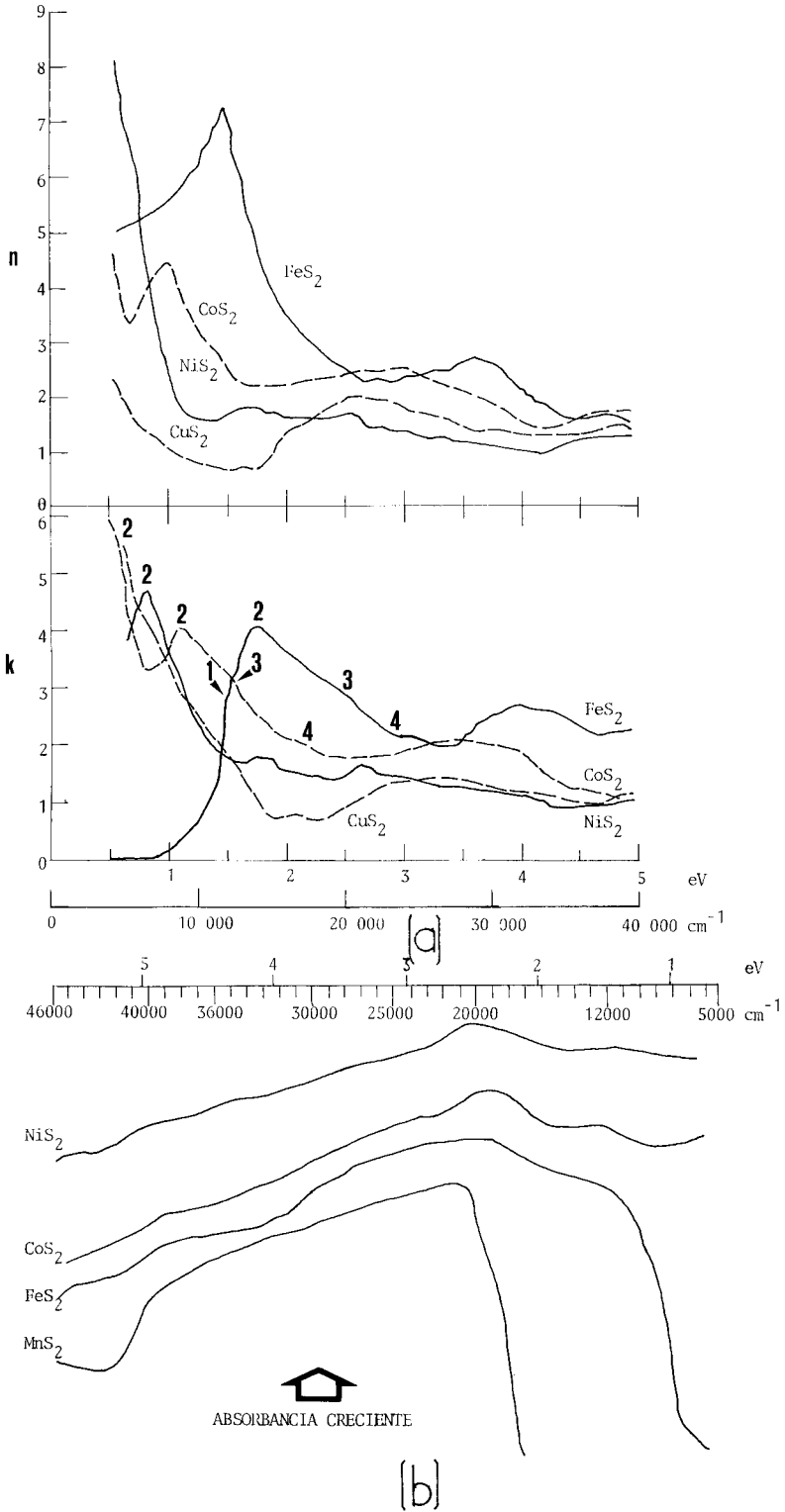
A la hora de recabar información sobre la estructura electrónica de los materiales, los métodos espectroscópicos constituyen la forma más directa y más eficaz, dado que los procesos de absorción y emisión que suceden durante la interacción entre la materia y la energía en forma de radiación electromagnética conllevan una amplia dependencia de la estructura electrónica del material. Los métodos vienen definidos por el rango de energía que se considere. Los espectros de absorción electrónica y reflectancia involucran un rango de energía que abarca desde el infrarrojo próximo hasta el ultravioleta próximo, y su interacción con los electrones más externos del material, en este caso los electrones 3d de los metales de transición, nos proporciona una información en detalle de su configuración electrónica y su papel en el enlace químico. Los espectros de emisión de rayos X y de fotoelectrones de rayos X (ESCA) involucran a la radiación cuyo rango de energía es suficiente para extraer a los electrones de sus orbitales, proporcionando un diagrama completo de la estructura electrónica del material. Los espectros Mössbauer constituyen el resultado de la interacción entre la radiación γ y el núcleo de un átomo determinado, obteniéndose indirectamente la información sobre la estructura electrónica, a través de la influencia perturbadora sobre el núcleo de los electrones que le rodean. Los datos obtenidos a partir de estos tres tipos de espectros se analizan a través de uno de los modelos acerca del enlace químico y las estructuras electrónicas posibles en el material.

Para los disulfuros con la estructura tipo pirita los datos de la reflectancia especular fueron estudiados por Bither *et al.* (1968), entre 0.5 y

5.0 eV, calculando las constantes ópticas mediante un análisis de Kramers-Kronig. Los espectros de reflectancia difusa fueron determinados por Vaughan (1971) para la serie MnS_2 - FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 . Los espectros obtenidos por estos autores se pueden observar en la Fig. 3.

Bither *et al.* (1968) interpretan las propiedades ópticas de los disulfuros según un modelo cualitativo de bandas. En la pirita el Fe^{2+} está en estado de espín bajo, puesto que los niveles t_{2g} de los orbitales 3d del FeS_2 están rellenos con electrones y los niveles e_g vacíos. Esto viene avalado por las propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales, que según estos autores no son debidas a interacciones metal-metal, sino al solapamiento metal-azufre-metal de los orbitales e_g , que forman una banda e_g^* antienlazante. En cambio los orbitales t_{2g} de los metales de transición permanecen localizados sobre los cationes. La energía del salto de la banda óptica (0.9 ± 0.1 eV) se corresponde con la energía de activación observada en la conducción eléctrica para estos materiales (0.46 eV), considerando que E^a es equivalente a $\Delta E/2$. Los niveles de energía vacíos inmediatamente por encima de la banda e_g^* están formados por los orbitales de antienlace s, p y t_{2g} , y constituyen una banda σ^* de antienlace. Después de examinar el ZnS_2 , en el que la banda σ^* proporciona el mínimo de niveles energéticos vacantes, Bither *et al.* (1968) concluyen que la banda σ^* debe de estar al menos 2.5 eV por encima de los niveles d. Es decir, que omitiendo la extensión de la banda e_g , la energía de la transición t_{2g} -sp en el FeS_2 ha de ser en cualquier caso al menos de 2.5 eV, y por consiguiente los picos de absorción 2, 3 y 4 (Fig. 3-a), son probablemente debidos también a las transiciones t_{2g} - e_g . Por otra parte es posible que algunos de los picos de absorción que aparecen en la zona de energía alta de los picos mayores sean debidos a transiciones de la banda de valencia σ - e_g^* . El desplazamiento de las bandas de absorción a menores energías con el incremento del peso atómico del catión puede ser atribuido a la estabilidad creciente de los niveles d desde el hierro hasta el cinc, que hace que los niveles t_{2g} puedan descender por debajo del límite de la banda σ .

Los espectros de emisión de rayos X en el grupo de la pirita han sido objeto de numerosos estudios en los últimos años. Weich *et al.* (1972) se centraron en los espectros de emisión



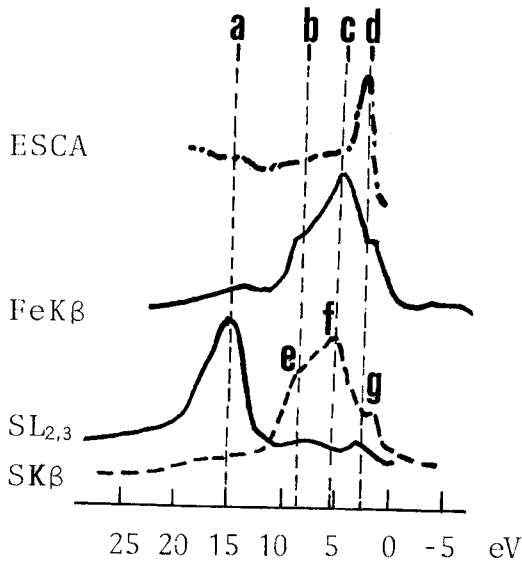


Fig. 4.-Espectros de emisión de rayos X para la SKB, SL y FeKβ, y de fotoelectrones de rayos X en la pirita (FeS₂), según datos de Weich *et al.* (1972) y Li *et al.* (1974).

encima de una amplia banda de valencia 3p del azufre (≈ 7 eV de espesor). De las medidas ópticas y de conductividad se ha deducido un salto de semiconducción de 0.9 eV. La existencia de amplias bandas de valencia S3p han sido también deducidas del amplio espectro (≈ 7 eV) de emisión Kβ del azufre en fluorescencia de rayos X para el FeS₂ (Sugiura *et al.* 1976). El espectro de absorción K (Sugiura 1981) sugiere un máximo a una energía 5.9 eV mayor que la del pico máximo de emisión Kβ₁, compatible con los 6 eV de separación entre los centros de gravedad de las bandas p calculadas para el azufre y las bandas pσ* del S₂.

El CoS₂, con un electrón en la subbanda e_g es un metal ferromagnético por debajo de 120°K (Andresen *et al.* 1967; Furuseth *et al.* 1969; Adachi *et al.* 1969, 1970). Los espectros de fotoemisión de la banda de valencia (Van der Heide *et al.* 1980) confirman que los niveles t_{2g} en el CoS₂ están ligados más profundamente que en el FeS₂ y la separación de los niveles d con respecto a la banda de valencia del azufre es mucho menos clara en el CoS₂. Ohsawa *et al.* (1974) citan que el pico de los niveles d del Co se sitúan a 1.5 eV por debajo del nivel de Fermi, comparado con los 0.9 eV en el FeS₂.

El NiS₂ se sitúa justamente sobre la parte localizada de la transición Mott (Mott 1961, 1973; Hubbard 1964). Su naturaleza antiferromagnética se relaciona con una banda semirrellena de niveles e_g (Heine y Samson 1980). El NiS₂ es no metálico a todas las temperaturas, aunque un incremento en la presión (≥ 46 Kb) o en el contenido en NiSe₂ (≥ 40 %) es suficiente para inducir deslocalización a baja temperatura (Wilson y Pitt, 1971; Mori *et al.* 1973; Endo *et al.* 1973). Los espectros de fotoemisión para el NiS₂ muestran un solapamiento de las bandas d del metal y p del azufre extendiéndose a 9 eV aproximadamente por debajo del nivel de Fermi.

Yamamoto *et al.* (1977) han estudiado los espectros de fotoelectrones de rayos X para las bandas de valencia del CuS₂ y el ZnS₂. Como en los compuestos anteriores, aparecen amplias bandas S3p en una faja de hasta 8 eV por debajo

Kβ y L_{2,3} del azufre en la pirita, a fin de describir el anión disulfuro usando un modelo de orbitales moleculares (Fig. 4). El pico A se atribuye a los orbitales 3s del azufre (transición 3s-1s) los cuales se describen como esencialmente no enlazantes, y los picos E y F a los orbitales 3p del azufre (transición 3p-1s) que a su vez son los orbitales principalmente involucrados en el enlace. El pico B se origina a causa de alguna contribución de los orbitales 3s del azufre en estos orbitales de enlace principales, y el pico D se genera como consecuencia de la débil contribución de los orbitales 3p del azufre al conjunto de orbitales 3s. Los datos sobre espectros ESCA con respecto al FeS₂ y al NiS₂ (Li *et al.* 1974) indican que en la pirita (FeS₂) la separación entre los orbitales t_{2g} del hierro y los orbitales 3p del azufre que forman la banda σ es mayor que en la vaesita (NiS₂). Para el FeS₂, Li *et al.* (1974) observan una estrecha banda (≈ 0.8 eV de espesor) Fe3d de no enlace inmediatamente debajo del nivel de Fermi y situada por

Fig. 3.-Espectros de absorción electrónica y reflectancia de los principales disulfuros del grupo de la pirita: a) espectros de absorción como función de la energía en el FeS₂, el CoS₂, NiS₂ y CuS₂, donde n es el índice de refracción relativo (parte real del índice de refracción complejo N) y k es el coeficiente de absorción (parte imaginaria de N); b) espectro de reflectancia difusa de los disulfuros MnS₂, FeS₂, CoS₂ y NiS₂, según datos de Bither *et al.* (1968) y Vaughan (1970).

del nivel de Fermi. En el CuS_2 el pico d mayor se sitúa a -2.7 eV; en el ZnS_2 el pico correspondiente aparece por debajo de las bandas p, a -10.4 eV. También por espectroscopía de fotoelectrones Folmer y Jellinek (1980) han demostrado que el cobre es monovalente en todos los sulfuros, mientras que el estado de oxidación del azufre varía de -2 en el Cu_2S a -1 en CuS y a $-1/2$ en CuS_2 . El déficit de electrones con respecto a la configuración en capas cerradas está deslocalizado, constituyendo huecos en los orbitales $3s$ de la banda de valencia, relacionándose con una conducción metálica de tipo p.

Los espectros de fotoelectrones de rayos X para los niveles $3s$ del azufre en los compuestos de este grupo han sido investigados por Van der Eide *et al.* (1980). Las combinaciones de enlace y antienlace (Fig. 5) se resuelven claramente, con sus máximos separados por 3.1, 3.3 y 3.7 eV en el FeS_2 , CoS_2 y NiS_2 respectivamente, lo que se relaciona con un decrecimiento de las distancias de enlace S-S.

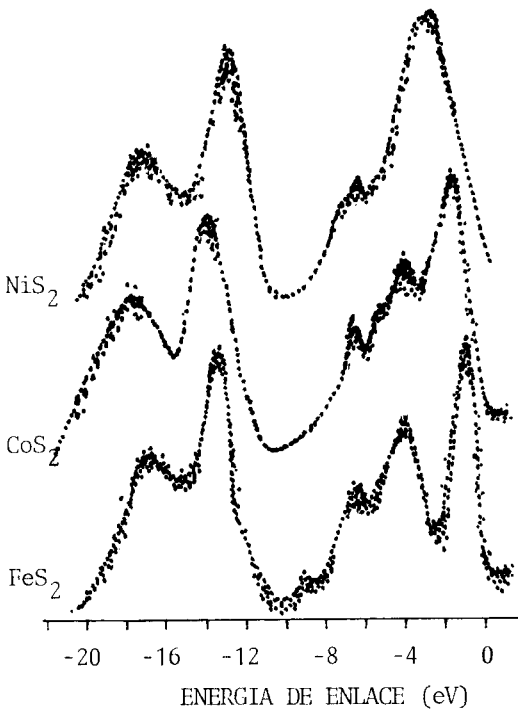


Fig. 5.-Espectros de emisión de fotoelectrones de rayos X para el FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 y CuS_2 , según datos de Van der Heide *et al.* (1980).

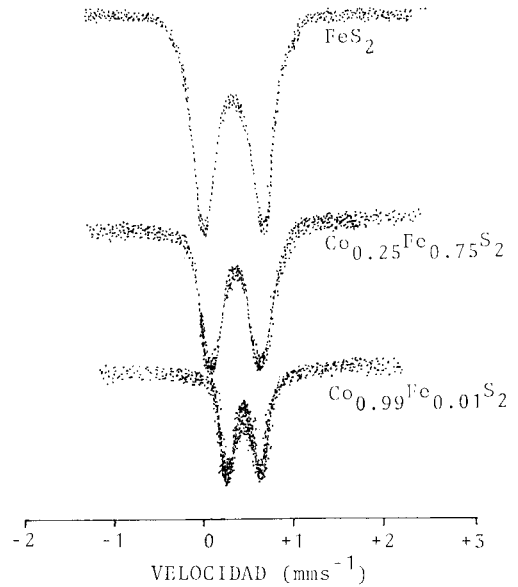


Fig. 6.-Espectros Mössbauer del FeS_2 , $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}_2$ y $\text{Fe}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{S}_2$, según Vaughan (1971) y Gallagher *et al.* (1969).

Los espectros Mössbauer del FeS_2 muestran que los orbitales $3d$ del hierro están en estado de espín bajo. La transferencia isómera de baja magnitud es característica de una especie de espín bajo, y la división cuadrupolar se debe exclusivamente a la salida de la posición del hierro de su simetría cúbica. Un estudio del sistema sintético $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ por Gallagher, McChesney y Serwood (1969) demostró que el hierro permanece en estado de espín bajo pese a la ordenación ferromagnética del CoS_2 (Fig. 6).

2.3. Propiedades eléctricas y magnéticas

Los sulfuros en general muestran un amplio rango de propiedades eléctricas y magnéticas. Estas propiedades, al margen de facilitar importantes métodos para su prospección y tratamiento como minerales económicos, y de conferirles una importancia relevante en la industria electrónica, conllevan información indirecta sobre el enlace químico y la configuración electrónica de estos materiales, por lo que resultan necesarias para la elaboración de un modelo de estructura electrónica.

El momento magnético de un átomo viene determinado por el espín de los electrones y por su moción orbital. Generalmente, en los com-

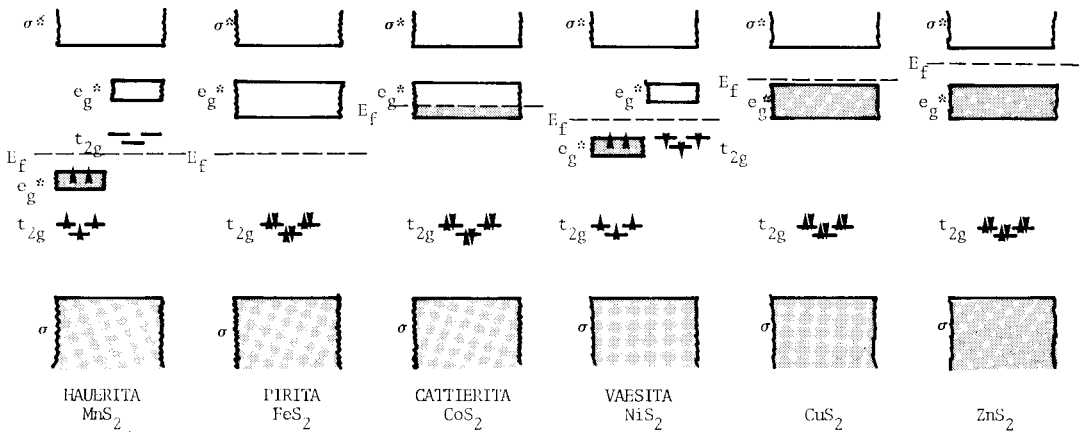


Fig. 7.—Diagrama esquemático de niveles de energía para los disulfuros tipo pirita. E_f es el nivel de Fermi. Las zonas en sombra están rellenas con electrones (datos de numerosos autores).

puestos de los metales de transición la contribución orbital al momento magnético de un átomo es despreciable, por lo que sólo se considera la contribución del espín electrónico. Como se sabe, los momentos magnéticos de los iones se deben a los electrones desapareados en las capas superiores. En los metales de transición, como los electrones 4s están involucrados en el enlace con el azufre y forman parte de la banda de valencia, son los electrones 3d los responsables de sus momentos magnéticos. Los orbitales 3d pueden solaparse también con los orbitales 3s y 3p del azufre, pero su contribución es mucho menor que la de los orbitales 4s y 4p. La degeneración en cinco capas de los orbitales 3d está generalmente perturbada por la presencia de un campo de ligandos, que se relaciona generalmente con los orbitales de noenlace y antienlace. En los disulfuros del grupo de la pirita el campo ligando es octaédrico, por lo que el nivel t_{2g} α presenta menor energía, y el nivel e_g β presenta mayor energía. De las relaciones de energía entre los niveles t_{2g} β y e_g α depende la configuración electrónica de alto o bajo espín de los sulfuros de este grupo (Fig. 7).

En la mayoría de los sulfuros de los metales de transición, los orbitales 3d localizados y desdoblados se sitúan entre la banda de valencia rellena y la banda de conducción vacía: El salto de energía entre el fondo de la banda de conducción vacía y el nivel d más alto es usualmente pequeño. A temperaturas modera-

damente altas de energía térmica puede conseguir la promoción de un pequeño número de electrones d de sus orbitales (generalmente σ^* antienlazantes) a la banda de conducción. Si se le aplica un campo eléctrico el movimiento de los electrones promocionados a la banda de conducción provoca la aparición de conductividad eléctrica.

La serie de los disulfuros con la estructura tipo pirita desde el MnS_2 hasta el ZnS_2 muestra un amplio rango de propiedades eléctricas y magnéticas. A continuación vamos a analizar algunos aspectos de estas propiedades en relación con la configuración electrónica de los miembros del grupo (Fig. 7).

La hauerita (MnS_2) está clasificada como un sulfuro de la clase A de Jellinek (1970). Esto implica que es un semiconductor con los electrones d localizados. Los datos magnéticos (Hastings *et al.* 1959) muestran que el MnS_2 es paramagnético y tiene cinco electrones d desapareados, en una capa d semirrellena, lo que confiere una configuración electrónica particularmente estable. El ordenamiento antiferromagnético a baja temperatura se atribuye a un cambio indirecto mediante la coordinación tetraédrica Mn-S-Mn (Hastings *et al.* 1959; Lin y Hacker 1968). Los electrones d localizados del MnS_2 requieren probablemente ser excitados hacia arriba para que exista conducción.

El hecho de que la pirita (FeS_2) tenga sus seis electrones d apareados y los orbitales t_{2g} totalmente rellenos le confiere su carácter diamagné-

tico. La fuerza del campo ligando de los aniones disulfuro provoca la configuración de bajo espín del Fe^{2+} . Al solaparse los niveles e_g^* la piritita presenta propiedades de semiconductor. Los electrones son excitados desde los niveles t_{2g} localizados hasta los niveles incluidos en la banda e_g^* .

La catterita (CoS_2) muestra ferromagnetismo ordenado a baja temperatura ($T_c = 110^\circ\text{K}$) y paramagnetismo por encima de la Temperatura de Curie, lo que indica una configuración de electrones d según el esquema $(t_{2g})^6 (e_g)^1$. Se observa conductividad metálica de tipo n , lo que se relaciona con una conducción por la banda e_g^* .

En la vaesita (NiS_2) se observa un desdoblamiento de los niveles de energía en dos grupos que contienen electrones de espines opuestos en los niveles t_{2g} y e_g^* . Este material se comporta como un semiconductor (de hecho es un aislante Mott) y esto se debe a que el desdoblamiento es mayor que la amplitud de la banda e_g^* . Este material es paramagnético a baja temperatura.

El CuS_2 presenta conductividad metálica de tipo p , debido a la deslocalización de los electrones de valencia del azufre, lo que le confiere Pauli-paramagnetismo independiente de la temperatura. Este material se considera como ejemplo de la clase d de Jelinek (1970).

El ZnS_2 es un semiconductor diamagnético con un largo salto de banda, debido a que los niveles d están ya totalmente rellenos. Se presentan dos posibilidades: la energía de activación puede corresponder a la transferencia de un electrón del nivel e_g más alto a la banda sp , pero también es posible que los niveles d se sitúen por debajo del techo de la banda σ . En este último caso la transferencia electrónica de menor energía puede realizarse entre una banda comprendida por los niveles e_g , t_{2g} y σ del anión, y la banda sp superior de antienlace.

3. LAS FASES INTERMEDIAS Y LA RELACIÓN EXISTENTE ENTRE PARÁMETROS FÍSICOS, COMPOSICIÓN Y ESTABILIDAD

Los términos de la serie FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 - CuS_2 desarrollan miscibilidad en grado parcial o total. Esta miscibilidad sufre un control cristal-químico importante en base a todo lo anteriormente expuesto, creando una interdependencia entre composición química, parámetros

físicos y condiciones de equilibrio. A continuación se hace un análisis del carácter y limitaciones de esta interdependencia.

En 1962, Klemm determinó el equilibrio de fases entre los disulfuros de hierro, cobalto y níquel, en un rango comprendido entre 400 y 700°C . Se constata la existencia de una solución sólida completa entre CoS_2 y NiS_2 a 500°C , y entre FeS_2 y CoS_2 a 700°C . Sin embargo, no existe solución sólida completa entre FeS_2 y NiS_2 a ninguna temperatura en este rango. Esto es debido en esencia a que la similitud entre las distancias de enlace entre FeS_2 y CoS_2 o entre CoS_2 y NiS_2 permite la solubilidad sólida completa a temperaturas elevadas, mientras que las distancias de enlace son demasiado diferentes como para permitir la solubilidad sólida completa a ninguna temperatura, a no ser que inter venga el cobalto en la composición. Pese a que Klemm (1962) establece un salto de inmiscibilidad entre el FeS_2 y el CoS_2 a 600°C y por debajo de esta temperatura, se ha detectado la presencia de piritas naturales (Riley 1968) que despliegan un rango de composición a lo largo de todo el sistema y simultáneamente (Bouchard 1968) se sintetizaron fases artificiales en el sistema cuádruple FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 - CuS_2 según la fórmula ABS_2 , donde A es un catión de número atómico N y B es un catión de número atómico $N + 1$, a temperaturas por debajo de los 450°C . Esta serie viene representada en la naturaleza por la bravoita (Fe , Co , Ni) S_2 , que aparece normalmente en forma de cristales zonados en los que el hierro y el níquel presentan una relación cercana a $1 : 1$, y el cobalto participa en proporción inversa a la suma de $\text{Fe} + \text{Ni}$, presentando además indicios de noestequiometría por enriquecimiento en metal.

La fukuchilita (Kajiwara 1969) es un disulfuro metaestable intermedio en la serie FeS_2 - CuS_2 . Se han podido sintetizar (Shimazaki y Clark 1970) fases cuya composición se despliega a lo largo de la serie entre FeS_2 y $\text{Fe}_{0.18}\text{Cu}_{0.82}\text{S}_2$, por debajo de los 250°C . La fukuchilita natural y las fases sintéticas relacionadas con ella muestran un déficit de azufre, lo que se relaciona con la estabilidad de dichas fases.

El disulfuro intermedio en el sistema CuS_2 - NiS_2 , la villamaninita, parece responder (Moh y Kullerud 1963) a las fórmulas de dos disulfuros sintéticos, el CuNiS_4 y el CuNi_2S_6 , pero mostrando una sustitución importante del níquel por hierro y cobalto. De hecho, en las muestras

naturales, el Cu varía entre un 25 y un 65 %, el Ni varía entre un 0.4 y un 35 %, el Co varía entre un 0.4 y un 11 %, y el Fe varía entre un 6 y un 60 % en moles de MS_2 (siendo M cada uno de los cationes) frente al total, según los datos registrados mediante microanálisis hasta el momento, aunque el límite superior del Cu puede ser mucho mayor, en base a las medidas de parámetros físicos. Se aprecia además (Moh y Kucha 1980) una cierta sustitución de azufre por arsénico (mina Lubin, Legnica-Polonia) o por selenio (mina Providencia, Cármenes-León). Esta sustitución parece desarrollarse en sentido inverso al porcentaje de cobre en la fase correspondiente. Algunas muestras, por su escasez en níquel y cobalto, y su riqueza en hierro, muestran transición hacia la fukuchilita (Moh y Kucha 1980). Evidentemente, existe un problema de nomenclatura. Dado que en la mina Providencia aparecen además fases con las propiedades de la bravoita, y hasta un 12 % de CuS_2 en su composición, Ypma, Evers y Woensdregt (1968) proponen que el término villamaninita se extienda a todos los disulfuros que presenten entre un 25 y un 75 % de CuS_2 en su composición, y por su parte, Shimazaki y Clark (1970) proponen que el término villamaninita se reserve para los disulfuros que desplieguen su composición principalmente dentro del sistema CuS_2 - NiS_2 , y el término fukuchilita para aquellos que lo hagan dentro del sistema CuS_2 - FeS_2 .

En base a los datos de que se dispone, se verifican relaciones lineales de la composición frente al parámetro de celda a (Å) para las series FeS_2 - CoS_2 , CoS_2 - NiS_2 , NiS_2 - CuS_2 , FeS_2 - NiS_2 y FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 (Fig. 8).

Para las tres primeras series se obtiene la relación $a = A + 0.0013 X$, donde X es el porcentaje en moles del disulfuro cuyo catión posee el mayor número atómico en el sistema, y $A = 5.41336 + A'$; A' toma el valor 0 en el sistema FeS_2 - CoS_2 , el valor 0.13 en el sistema CoS_2 - NiS_2 y el valor 0.26 en el sistema NiS_2 - CuS_2 . El valor 5.41336 corresponde al parámetro de celda calculado para la pirita (FeS_2).

Para el sistema FeS_2 - CuS_2 , Shimazaki y Clark (1970) obtienen una relación $a = 5.417 + 0.00403 X$, donde X es el porcentaje en moles de CuS_2 . La ligera diferencia en el parámetro asignado a la pirita por estos autores con respecto al que se obtiene en este trabajo no es significativa, y entra dentro de los límites

de variabilidad de los parámetros experimentales asignados a esta fase. El parámetro de celda que obtienen en sus cálculos para el CuS_2 , de 5.82 Å, es ligeramente superior al que se calcula en este trabajo (5.803 Å) y a los valores experimentales, de 5.796 Å (Munson 1966), 5.790 Å (Bither *et al.* 1968), 5.7897 Å (Taylor y Kullerud 1972) y 5.7891 Å (King y Prewitt 1979), lo que puede ser debido al error analítico inducido por la zonación presente en una de las muestras, precisamente la que eleva más la relación, que según sus propios datos, fue analizada en conjunto, por espectrometría de absorción atómica, y sin embargo los diagramas de difracción revelaron la presencia de dos fases distintas en parámetro de celda. En tales circunstancias habría sido en rigor más correcto analizar la composición de cada zona mediante microanálisis, y asignarle el parámetro de celda que le correspondiese, en base al porcentaje de presencia de cada fase en la muestra y las relaciones de intensidades de las reflexiones principales de las dos fases, efectuando si fuese necesario un análisis de imágenes, contrastando la calidad de los resultados efectuando la regresión lineal en primer lugar sin incluir estos dos valores y después incluyéndolos, y observando la variación del parámetro r . De los parámetros que ellos mismos obtienen experimentalmente se puede prever la presencia de dos fases: la primera contendría entre un 65 y un 70 % en moles de CuS_2 , y le correspondería un parámetro a ≈ 5.69 Å; la segunda contendría entre un 50 y un 55 % en moles de CuS_2 , y le correspondería un parámetro a ≈ 5.649 Å. Basándonos en estas consideraciones hemos realizado una nueva regresión lineal sobre esta serie, reemplazando el valor anómalo por los dos valores más previsibles, y añadiendo el término que los propios autores obtienen para la fukuchilita natural, no considerada por ellos en la serie. Asimismo hemos revisado el valor del parámetro de celda admitido por Shimazaki y Clark como término inicial (FeS_2), incluyendo en la regresión los valores del parámetro de celda aceptados en general como de mayor calidad, y hemos considerado también los valores experimentales obtenidos para el CuS_2 como término final de la serie. La relación por nosotros obtenida es la siguiente: $a = 5.41073 + 0.0039846 X$, y el grado de confianza para esta relación es del 99.65 %, frente a un grado de confianza del 95 % para la relación original, y a un grado de confianza del 99.73 %

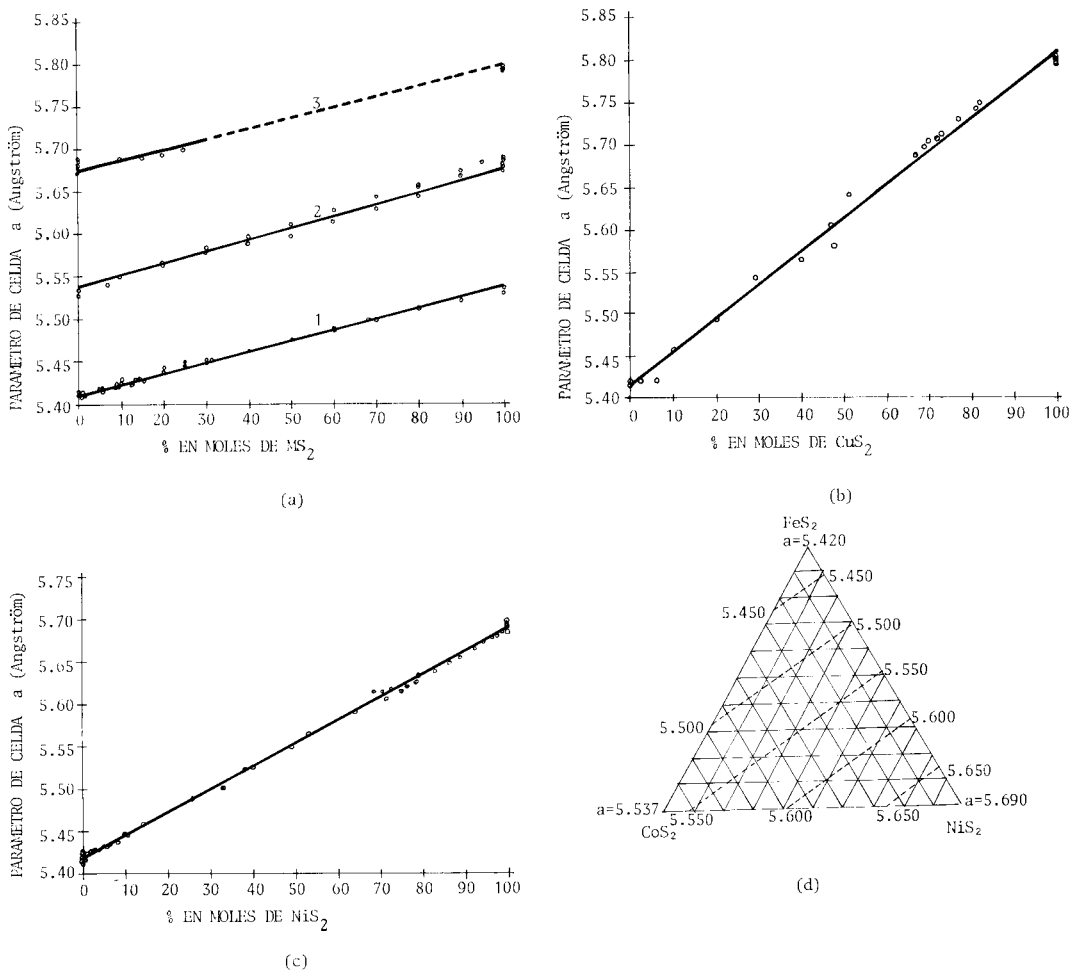


Fig. 8.—Relaciones composición-parámetro de celda para los disulfuros tipo pirita; a) para los sistemas $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$, $\text{CoS}_2\text{-NiS}_2$ y $\text{NiS}_2\text{-CuS}_2$; para la línea 1, 2, 3, M es Co, Ni, Cu, respectivamente; b) sistema $\text{FeS}_2\text{-CuS}_2$, según Shimazaki y Clark (1970), modificado; c) sistema $\text{FeS}_2\text{-NiS}_2$, según Klemm (1962), modificado; d) sistema triple $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$, según Klemm (1962); todos los valores de parámetros están en angström (Å).

para la relación presentada en este trabajo para los sistemas $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$, $\text{CoS}_2\text{-NiS}_2$, y $\text{NiS}_2\text{-CuS}_2$. Asimismo, el valor calculado para el parámetro de celda de la fase CuS_2 es de 5.809 Å, el cual está más en concordancia con los valores experimentales para esta fase y con el valor calculado en base a nuestra relación (5.803 Å).

El sistema $\text{FeS}_2\text{-NiS}_2$ fue estudiado por Klemm (1962) como parte del sistema triple $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$, obteniendo la relación $a = 5.42 + 0.0027 X$, siendo X el % en moles de NiS_2 . No obstante, los datos de que parte son escasos, y por ello resulta difícil apreciar su

validez, pese a que la relación obtenida concuerda en líneas generales con las relaciones para los demás sistemas. Klemm apunta la existencia de una linealidad en todo el sistema triple $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$ (Fig. 8-d).

En la actualidad no se poseen datos sobre el sistema $\text{CoS}_2\text{-CuS}_2$. En el sistema cuádruple $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2\text{-CuS}_2$, los únicos compuestos intermedios conocidos son la villamaninita y la bravoita cuprífera de la Mina Providencia (Cármenes-León). En todas las fases encuadradas en estas dos series se observa una relación directa entre la variación en composición y en

TABLA II.—Datos cristalográficos y de estabilidad para los principales miembros del grupo de la pirita. (Tomados de diversas fuentes).

	MnS ₂	FeS ₂	CoS ₂	NiS ₂	CuS ₂	ZnS ₂
Configuración Electrónica	(t _{2g}) ³ (e _g) ²	(t _{2g}) ⁶	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ¹	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ²	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ⁴	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ⁴
Dimensiones de la celda unidad (a, Å).	6.1014	5.4134	5.5433	5.6734	5.8033	5.9452
Distancia M-S (Å)	2.59	2.259	2.315	2.401	2.453	—
Distancia S-S (Å)	2.086	2.153	2.124	2.059	2.050	2.040
ΔH ^o ₂₉₈ (kcal/mol)	- 53.5	- 41.0	- 36.6	- 32.0	—	—
ΔG ^o ₂₉₈ (kcal/mol)	- 53.8	- 38.3	- 34.8	- 30.2	—	—
Productos de descomposición	MnS + S	Fe _{1-x} S + S	Co _{1-x} S + S	NiS + S	—	—
Estabilidad térmica (°C)	423	742	950	1022	—	—
Reflectividad a 496 nm	—	51.6	34	27	17	—
Dureza vickers (Kg/mm ² a 100 g)	485-623	1064-2759	766-1380	594-1028	—	—
Datos eléctricos y magnéticos	semiconductor antiferromag.	semiconductor diamagnético	metálico ferromag.	semiconductor paramagnético	metálico pauliparamag.	semiconductor diamagnético
Cambio de entropía	- 72.12	- 84.47	- 91.89	- 81.83	—	—

parámetro de celda, relacionada con el incremento de la población de electrones en los niveles de antienlace, pero aún no se ha determinado con exactitud una relación general en el sistema.

Basándonos en condiciones puramente cristalográficas se pueden establecer las relaciones de estabilidad de los miembros del grupo más importantes. La pirita tiene el valor de ΔG^o más negativo de los miembros del grupo a 25°C y a 400°C. Este mineral presenta el valor máximo para la energía de estabilización del campo de ligandos. El hecho de añadir sucesivamente electrones a los orbitales e_g* en la catterita y en la vaesita les confiere una menor estabilidad relativa. No obstante, resulta complicado realizar un análisis de la estabilidad de un sulfuro determinado, por el simple hecho de que «estabilidad» es, precisamente, un término

relativo. En el caso que nos ocupa tenemos que la pirita rompe su equilibrio a 742°C, mientras que la catterita y la vaesita son estables hasta los 950°C y los 1022°C respectivamente. En una aproximación termodinámica, este hecho se puede relacionar con el mayor cambio de entropía (ΔS) en la formación de la pirita como función de la temperatura creciente y de la mayor estabilidad relativa de los productos de descomposición Fe_{1-x}S + S, comparados con los productos de descomposición de los otros disulfuros (Tabla II).

La estabilidad de los compuestos se relaciona directamente con la energía de los enlaces metal-azufre, por una parte, y con la adición de electrones a la banda e_g*, por otra (Nickel *et alt.* 1971; Tossell *et alt.* 1981). Estos autores apuntan que el aumento de las distancias S-S corresponde a un decrecimiento de las distan-

cias M-S como efecto compensatorio de la energía cohesiva. Esto puede contribuir al orden de temperaturas de descomposición. La estabilidad de las fases CuS_2 y ZnS_2 está muy cuestionada. Para la síntesis del CuS_2 se han requerido altas presiones, y para la del ZnS_2 han sido necesarias altas presiones y temperaturas, y son desconocidos en la naturaleza hasta el momento.

No obstante, el hecho de que el CuS_2 , alcanza un grado de miscibilidad de hasta un 82 % frente al FeS_2 (Shimazaki y Clark 1970) y de un 50 % frente al NiS_2 (Moh y Kullerud 1963) en síntesis artificial bajo condiciones hidrotermales, se opone a lo anteriormente expuesto. Asimismo en las muestras naturales (Ypma *et al.* 1968 y este trabajo) se constatan por microanálisis porcentajes de hasta un 65 %, y se prevén, en base a los parámetros de celda medidos, porcentajes incluso superiores al 90 %. Es preciso, por tanto, considerar otros factores que puedan clarificar la controversia generada por los datos experimentales.

Las evidencias geológicas muestran una serie de similitudes entre las diversas localidades de donde aparecen compuestos intermedios de este grupo:

1) Baja temperatura: Las asociaciones de sulfuros de cobre y níquel, en general, están reducidas a entornos geoquímicos inusuales, en los que el hierro está, generalmente, ausente. Cuando el hierro está presente, las asociaciones aparecen en localidades donde la temperatura de formación es tan baja (en general por debajo de los 200°C) que las asociaciones en equilibrio

no pueden ser establecidas experimentalmente. Los datos de geología estructural (Bastida *et al.* 1979, 1983) y la paragénesis de la mina Providencia (Fernández, Moreiras y Paniagua, en preparación) permiten deducir para la localidad tipo de la villamaninita, un rango de temperaturas de formación por debajo de los 150°C. Estos datos están en concordancia con los límites de estabilidad de la bravoita (aproximadamente 125°C) y de la fukuchilita natural (200°C en presencia de azufre en solución). Al otro yacimiento donde se registra la presencia de villamaninita (Mina Lubin, Polonia) se le atribuye una génesis sedimentaria-diagenética.

2) Formación en medio alcalino: el pH es, en general, superior a 7,5 y las condiciones idóneas se sitúan en torno a pH = 9. Junto a esta situación se da, con frecuencia, la presencia de materia orgánica ligada, en ocasiones, a ambientes sedimentarios marinos, a facies carbonatadas hipersalinas, etc., con evidencias de controles litológicos netos.

En la naturaleza existen multitud de casos en los que, bajo las condiciones citadas en los dos puntos anteriores, un sistema puede convertirse en muy reactivo químicamente. La escasez de localidades en las que se da la coexistencia de dos o más cationes en una sola fase isoestructural con la piritita viene condicionada únicamente por la geoquímica inusual que se requiere, tanto por la presencia de estos elementos en un mismo sistema como por la carencia de otros elementos susceptibles de asociarse con ellos y que puedan dar lugar a compuestos más estables.

BIBLIOGRAFIA

- Adachi, K., Sato, K. y Takeda, M. (1969).—Magnetic properties of cobalt and nickel dichalcogenide compounds with pyrite structure. *J. Phys. Soc. Japan*, 26, 631.
- , Matura, M. y Ohashi, M. (1970).—New type metamagnetism in $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$: exchange compensated paramagnetism. *J. Phys. Soc. Japan*, 29, 323.
- Andresen, A. F., Furuseth, A. S. y Kjekshus, A. (1967).—Ferromagnetism of CoS_2 . *Acta Chem. Scand.*, 21, 833.
- Bastida, F., Marcos, A., Pérez-Estaún, A. y Pulgar, J. A. (1979).—Aproximación a la mecánica de los cabalgamientos en el contexto general de la deformación en el NW de la Península Ibérica. *Acta Geológica Hispánica*, 14, 135-142.
- , Marcos, A., Pérez-Estaún, A. y Pulgar, J. A. (1983).—Estudio de los sedimentos precarboníferos, la estructura tectónica y la evolución tectonoestratigráfica del carbonífero de la Cordillera Cantábrica. Informe N.º 1: Geología y evolución estructural del Manto de Somiedo (Z.C., NW de España). I.G.M.E.
- Bither, T. A., Bouchard, R. J., Cloud, W. H., Donoue, P. C. y Siemons, W. J. (1968).—Transition metal pyrite dichalcogenides. High-pressure synthesis and correlation of properties. *Inorg. Chem.*, 7, 2.208-2.220.
- Bouchard, R. J. (1968).—The preparation of pyrite solid solutions of the type $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$ and $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$. *Mat. Res. Bull.*, 3, 563-570.
- Bragg, W. L. (1913).—The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proc. R. Soc. London*, 89A, 468-489.
- Brostigen, G. y Kjekshus, A. (1969).—Redetermined crystal structure of FeS_2 (pyrite). *Acta Chem. Scand.*, 23, 2.186-2.188.
- y — (1970).—Bonding schemes for compounds with the pyrite, marcasite and arsenopyrite type structures. *Acta Chem. Scand.*, 24, 1.993-2.012.
- Bullett, D. W. (1982).—Electronic structure of 3d pyrite and marcasite-type sulphides. *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 15, 6.163-6.174.

- Burns, R. G. y Vaughan, D. J. (1970).—Interpretation of the reflectivity behavior of ore minerals. *Am. Mineral.* 55, 1.576-1586.
- Endo, S., Mitsui, T. y Miyadai, T. (1973).—X-ray study of metal-insulator transition in nickel (II) sulfide. *Phys. Lett.*, 46A, 29.
- Folmer, J. C. W. y Jellinek, F. (1980).—The valence of copper in sulfides and selenides: an X-ray photoelectron spectroscopic study. *J. Less-Common Met.*, 76 (1-2), 153-62.
- Furuseth, S., Kjørshus, A. y Andresen, A. F. (1969).—Magnetic properties of Cobalt Selenide (CoSe₂), Nickel Sulfide (NiS₂), and Nickel Selenide (NiSe₂). *Acta Chem. Scand.* 23, 2.325.
- Gallagher, P. K., McChesney, J. B. y Sherwood, R. C. (1969).—Mossbauer effect in the system Co_{1-x}Fe_xS₂. *J. Chem. Phys.*, 50, 4.417-4.419.
- Godovikov, A. A. (1980).—Chalcogenides-compositional, structural, isomorphic peculiarities. In: Sidorenko *et al.* (Eds.) *Sulphosalts, Platinum Minerals and Ore Microscopy (Proc. XI IMA Meeting, Novosibirsk)*. Academy of Sciences of the USSR, 15-22.
- Goodenough, J. B. (1972).—Energy bands in TX₂ compounds with pyrite, marcasite and arsenopyrite structures. *J. Solid State Chem.*, 5, 144-152.
- Hastings, J. M., Elliott, N. y Corliss, L. M. (1959).—Antiferromagnetic structures of MnS₂, MnSe₂ and MnTe₂. *Phys. Rev.*, 115, 13-17.
- Heine, V. y Samson, J. H. (1980).—Theory of some physical properties and competing processes in tight-binding bands. *J. Phys. F. Met. Phys.*, 10, 2.069.
- Hubbard, J. (1964).—Exchange splitting in ferromagnetic Ni. *Proc. R. Soc. A.*, 281, 401.
- Jellinek, F. (1970).—Sulfides. In: G. Nickless (Ed.) *Inorganic Sulfur Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 669-748.
- Kajiwar, Y. (1969).—Fukuchilite, Cu₃FeS₈, a new mineral from the Hanawa Mine, Akita prefecture, Japan. *Mineralogical Journal*, 5-6, 399-416.
- King, H. E. y Prewitt, Ch. T. (1979).—Structure and Symmetry of CuS₂ (Pyrite structure). *Am. Mineral.* 64, 1.265-1.271.
- Klemm, D. D. (1962).—Untersuchungen über die mischkristallbildung im dreieckdiagramm FeS₂-CoS₂-NiS₂ und ihre Beziehungen zum aufbau der natürlichen «Bravoite». *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 6-91.
- Kullerud, G. (1965).—Sulfide-carbonate reactions. *Carnegie Inst. Wash., Year Book* 64, 188-192.
- Li, E. K., Johnson, K. H., Eastman, D. E. y Freeouf, J. L. (1974).—Localized and baulike valence-electron states in FeS₂ and NiS₂. *Phys. Rev. Lett.*, 32, 470-472.
- Lin, M. S. y Hacker, H. (1968).—Antiferromagnetic transitions in MnS₂ and MnTe₂. *Solid State Commun.*, 6, 687-689.
- Moh, G. H. y Kullerud, G. (1963).—The Cu-Ni-S System. *Carnegie Inst. Wash., Year Book*, 62, 189-192.
- y Kucha, H. (1980).—Villamaninite. *Neues Jahrb. Min. Abh.*, 139 (2), 134-136.
- Mori, N., Mitsui, T. y Yomo, S. (1973).—High-pressure effect on the electrical properties of nickel (IV) sulfide. *Solid State Commun.*, 13, 1.083.
- Mott, N. F. (1961).—Transition to the metallic state. *Phil. Mag.*, 6, 287-309.
- (1973).—Problems about polarons in transition metal compounds. *Coop. Phenom.*, 2, 19.
- Munson, R. A. (1966).—The synthesis of copper disulfide. *Inorganic Chem.*, 5, 1.296-1.297.
- Nakai, I., Sugitani, Y., Nagashima, K. y Niwa, I. (1978).—X-ray photoelectron spectroscopic study of copper minerals. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 789-791.
- Nickel, E. H., Webster, A. H. y Ripley, L. G. (1971).—Bond strengths in the disulfides of iron, cobalt and nickel. *Can. Mineral.*, 53, 293-295.
- Norman, J. G., Kalbacher, B. J. y Jackels, S. C. (1978).—Metal-Metal interactions in Z-Fe ferrodioxins: SCF-X_α calculations. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 23, 1.027-1.029.
- , Ryan, P. B. y Noodleman, L. (1980).—Electronic structure of Z-Fe ferrodioxin models by X_α valence bond theory. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4.279-4.282.
- Ohsawa, A., Yamamoto, H. y Watanabe, H. (1974).—X-ray photoelectron spectra of valence electrons in iron disulfide, cobalt disulfide and nickel disulfide. *J. Phys. Soc. Japan*; 37, 568.
- Riley, J. F. (1968).—The cobaltiferous pyrite series. *Am. Mineral.*, 53 293-295.
- Shimazaki, H. y Clark, L. A. (1970).—Synthetic FeS₂-CuS₂ solid solution and Fukuchilite-like minerals. *Can. Mineral.*, 10, 648-664.
- Sugiura, C. (1981).—Sulfur K X-ray absorption spectra of iron (II) sulfide, pyrite, and iron (III) sulfide. *J. Chem. Phys.*, 74, 215-217.
- , Suzuki, I., Kashiwakura, J. y Gohshi, Y. (1976).—Sulfur K_βX-ray emission bands and valence-band structures of transition-metal disulfides. *J. Phys. Soc. Japan*, 40, 1.720.
- Taylor, L. A. y Kullerud, G. (1972).—Phase equilibria associated with the stability of copper disulfide. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 10, 458-464.
- Tossell, J. A. (1978).—Theoretical studies of the electronic structure of copper in tetrahedral and triangular coordination with sulfur. *Phys. Chem. Minerals*, 2, 225-236.
- (in litt.).—Electronic structure of dichalcogenide and dipnictide anions. *J. Phys. Chem. Solids*.
- , Vaughan, D. J. y Burdett, J. K. (1981).—Pyrite, Marcasite and Arsenopyrite type minerals: crystal chemical and structural principles. *Phys. Chem. Minerals*, 7, 177-184.
- Van der Heide, H., Hemmel, R., Van Bruggen, C. F. y Haas, C. (1980).—X-ray photoelectron spectra of 3d transition metal pyrites. *J. Solid State Chem.*, 33, 17.
- Vaughan, D. J. (1971).—Aspects of structure and bonding in the iron sulfides and related minerals. D. Phil. Thesis. University of Oxford.
- Weich, G., Koppen, W. y Urch, D. S. (1972).—X-ray emission spectra and electronic structure of the disulfide anion. *Inorg. Chim. Acta*, 6, 376-378.
- Wilson, J. A. y Pitt, G. D. (1971).—Metal-insulator transition in NiS₂. *Phil. Mag.*, 23, 1.297.
- Yamamoto, H., Nakagawa, T., Onodera, H. y Watanabe, H. (1977).—X-ray photoelectron spectra of valence electrons in Cu_xNi_{1-x}S₂ and ZnS₂. *J. Phys. Soc. Japan*, 43, 1.095-1.096.
- Ypma, P. J. M., Evers, H. J. y Woensdregt, G. G. (1968).—Mineralogy and geology of the providencia Mine (León-Spain), type-locality of Villamaninite. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 174-192.

