

Сфалерит как концентратор примесей благородных металлов и рассеянных элементов: экспериментальное исследование

Тонкачев Дмитрий Евгеньевич

Студент (магистр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра минералогии, Москва, Россия

E-mail: tonkacheev@mineralog.com

Сфалерит (Zn,Fe)S - основной компонент руд многих промышленно ценных месторождений. За счёт особенностей кристаллической структуры он способен захватывать металлы и полуметаллы в виде примесей. Задачей настоящей работы является изучение "ёмкости" сфалерита по отношению к ряду металлов, полуметаллов и халькогенидов путём введения примеси этих элементов в синтетические фазы с их последующим изучением методами локального микроанализа.

Кристаллы ZnS были выращены Д.А. Чареевым методом газового транспорта с использованием NH₄Cl в качестве газотранспортного реагента в стационарном температурном градиенте. Шихта состояла или из ZnS (для образцов с №1536 - 1545) или из ZnS с 3-5% FeS (для образцов CD 1440, 1441, 1450). Смесь исходных веществ и соответствующую примесь заваривали под вакуумом в ампуле из кварцевого стекла и выдерживали в течение 30 - 60 дней в горизонтальной печи при температуре 850 градусов Цельсия (горячий конец) с градиентом температур примерно 50 - 100 градусов Цельсия.

Рентгеноспектральный микроанализ проводился в ИГЕМ РАН (аналитик Ковальчук Е.) на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы «JEOL». Измерение концентраций примесей золота производили в интегральном режиме на кристалле-анализаторе LIFN при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 100 нА, времени экспозиции 200 с, диаметре зонда 2 мкм. Анализ части образцов выполнен в лаборатории кафедры минералогии геологического факультета МГУ на микрозонде Camebax SX50 (аналитик Ханин Д.А.). Ускоряющее напряжение 30кВ, ток пучка 20 нА. В качестве стандартов использовались: ZnS, FeS, MnS, Au, Pt, CdSe и Ag₂Te. Концентрации микропримесей определены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС) с использованием квадрупольного масс-спектрометра XSeries 2 и лазерной приставки New Wave 213. В качестве внешнего стандарта использован синтетический пирротин, содержащий ~20 ppm Au и Ag, равномерно распределенных по его матрице. Изотопы ⁵⁷Fe (внутренний стандарт) и остальных элементов были измерены при следующих параметрах лазера: диаметр 40 мкм, энергия 7-8 Дж/см² и частота 10 Гц.

Пробоперенос осуществлялся потоком He (0,6 л/мин) с добавлением 6 % H₂. На входе МС смешивал гелий с Ar (0,8 л/мин). Абляцию проводили в течение 30 с, которым предшествовало 20 с измерения фона. Изучение цветной катодолюминесценции (КЛ) проводилось в ИГЕМ РАН на базе электронно-зондового микроанализатора фирмы Cameca «MS-46» с использованием цифровой камеры высокого разрешения фирмы Videoscan 285, предназначенной для высококачественной регистрации и ввода изображений в ПК, ПО Viewer. Изображения КЛ получены при определённом токе зонда (от 3 до 20 нА), ускоряющем напряжении 20 кВ, развёртка раstra (300x300) мкм.

В технике широко известны люминофоры на основе сульфида цинка с Mn и Cu. Железистые сфалериты не люминесцируют. Нами впервые были синтезированы безжелезистые сфалериты с примесями благородных металлов. Они часто зональны в КЛ лучах. Добавление в такие сфалериты микропримеси Pt (Rh) приводит к возникновению голубоватого,

вплоть до темно синего свечения, а Pd -фиолетового, вплоть до красного. Причем, в последнем случае, зерна обладают ярко-выраженной зональностью. Микропримесь Au при избытке серы в системе дает бледное голубовато-зеленое свечение; Ag дает насыщенное голубое вплоть до индигово-синего свечение; Cu - кислотно- зеленого цвета. Au при недостатке серы дает бледное голубоватое свечение. Pt при недостатке серы - бледно-голубое. Cd - зеленое или голубое; Mn - коричневато-желтое; золото в сочетании с серебром - индигово-синее.

Первая серия образцов, представляет собой безжелезистые сфалериты с различными примесями. Среднее содержание Mn в образце №1545 составило 0.799 ± 0.144 мас. %; Cd в образце №1544 - 0.550 ± 0.067 мас. %; Ag 0.089 ± 0.091 мас. %. Серебро в №1544 распределено гетерогенно. Данные сфалериты обладают ярко выраженными катодолюминесцентными свойствами. Вторая серия образцов (CD 1440, 1441, 1450) представляет из себя сфалериты с сод. Fe до 0.03 ф.е. (1.73 мас. %). Средн. сод. Au в образце CD 1440 (ZnS с примесью Au), измеренное с помощью ЛА-ИСП-МС, составило 234 ± 34 ppm. Распределение золота - гомогенное. CD 1441 - сфалерит с примесью Ag. Среднее содержание Ag в этом образце - 343 ± 86 ppm, распределение Ag - гетерогенное.

Наибольший интерес представляет сфалерит CD 1450, в который были одновременно введены различные примеси. Среднее содержание составило (мас. %): Mn 0.240 ± 0.020 , In 0.290 ± 0.011 , Se 0.126 ± 0.040 , Cd 0.484 ± 0.060 и, наконец, Au 0.300 ± 0.023 (данные РСМА). Наибольший интерес представляет сфалерит CD 1450, в который одновременно введено несколько примесных компонентов. При этом содержание Au выросло более чем на порядок по сравнению с образцом сфалерита, в который вводилось только Au (обр. CD 1440). Таким образом, сфалерит является эффективным концентратором примесных элементов, включая благородные металлы (Au, Ag), содержание которых может достигать нескольких десятых мас. %.

Источники и литература

- 1) Москвин А.В. Катодолюминесценция. Государственное Издательство Технико-Теоретической Литературы. 1948г. Москва. 300с.
- 2) Чареев Д.А., Осадчий Е.Г. Синтез твердого раствора сфалерита ZnS и зависимость параметра элементарной ячейки от состава. Электронный научно-информационный журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН" №1 (26) 2008.
- 3) Chareev Dmitriy et al. Single crystal growths and characterization of FeSe_{1-x} superconductors // CrystEngComm, 2013, 15 (10) 1989-199

Слова благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14 – 17 – 00693)