

УДК 550.4 : 549.35

ГЕОХИМИЯ

Св. С. Мкртчян

Некоторые представления о форме нахождения свинца в сфалерите, полученном методом гидротермального синтеза

(Представлено академиком АН Армянской ССР И. Г. Магакьяном 19/II 1974)

Вопрос о связи химического состава сфалеритов с их физическими свойствами давно привлекает внимание исследователей. В последние годы изучение физических свойств природных сфалеритов в связи с присутствующими в них элементами-примесями все чаще проводятся на синтетических аналогах, являющихся хорошим объектом для физико-минералогического исследования.

Наши экспериментальные исследования были направлены на внесение некоторой ясности в вопрос о форме нахождения свинца в сфалерите и вызванных им изменениях физических свойств последнего.

По поводу формы нахождения свинца в сфалерите высказываются весьма противоречивые мнения: большинство исследователей единодушны в своем мнении, что свинец в сфалерите может находиться только в виде механической примеси, в виде субмикроскопических включений минеральной формы свинца. Возможность вхождения свинца в решетку сфалерита ставится под сомнение из-за различия их кристаллохимических свойств. На этом основании даже малые количества свинца, обнаруженные в природных образцах сфалеритов, связываются с включениями собственно-свинцовых минералов. Есть и другое мнение (^{1,2}): свинец, вызывающий люминесценцию сфалерита находится в последнем в ионной форме и вступает в определенные взаимоотношения с решеткой сфалерита.

На первый взгляд, трудно провести выбор между столь различными представлениями. На наш взгляд наибольший интерес имеют представления об ионной форме нахождения свинца в сфалерите, так как они в какой-то мере объясняют вызванные свинцом аномалии физических свойств сфалеритов (окраска, люминесценция, электрические свойства и др.). Ниже речь пойдет об исследованиях физических свойств сфалеритов, связанных с примесью свинца, основанных на представлении об ионной форме нахождения его в решетке сфалерита. Попытаемся в самом общем виде, но с позиции молекулярно-кинетич-

ческой теории рассмотреть вопрос о возможности вхождения свинца в решетку сфалерита.

Сфалериты были получены методом гидротермального синтеза (3). Принципы экспериментов заключался в том, чтобы последовательно изменять концентрацию вводимой в раствор примеси свинца и наблюдать изменение физических свойств получаемых кристаллов сфалеритов. Было установлено, что свинец, присутствующий в сфалерите в виде примеси, оказывает существенное влияние на физические свойства последнего; в частности на его окраску, которая меняется от светлого до темно-бурого цвета в зависимости от содержания свинца, на электрические и люминесцентные свойства. В сфалеритах наблюдается прямая зависимость интенсивности зелено-голубой люминесценции от концентрации ионов свинца. Зелено-голубое свечение появляется при концентрации Pb^{2+} выше 0,5%; при содержании свинца менее 0,01% люминесценция резко ослабевает до полного исчезновения (4). Очевидным из экспериментов становится то, что аномалии физических свойств сфалеритов, вызванные примесью свинца, определяются прежде всего формой нахождения его в сфалерите. Известно, что поведение элементов цинка и свинца в процессе минералообразования, особенности строения минералов этих элементов, а также изоморфные отношения между ними определяются прежде всего важнейшими кристаллохимическими свойствами самих элементов.

Данные по кристаллохимии свинца и цинка приведены в табл. 1. Данные таблицы говорят о несостоятельности непосредственного замещения цинка в сфалерите свинцом. Вместе с тем известно, что способность люминесцировать появляется в результате изменения энергетического состояния минерала, вызванного нарушением периодичности структуры кристалла под действием присутствующих примесей. Так, из многочисленных исследований по люминесценции искусственных сфалеритов стало известным, что ряд элементов: In, Ga, Cu, Mn, Cd, Sn и др. являются активаторами длиноволновой люминесценции сфалеритов и входят в решетку последних. Относительно свинца, как активатора в ZnS -люминофорах высказывались различные предположения.

Возможно ион свинца (Pb^{2+}) в сфалеритах является интерстициальной примесью (междуузельной).

С этой точки зрения большой интерес представляет рентгеновский анализ образцов сфалеритов с определенным параметром элементарной ячейки сфалерита.

Определения параметров элементарной ячейки сфалеритов проводились в камере РКД диаметром 57,3 с Cu -ым излучением с $NaCl$ в качестве внутреннего стандарта. Диаметр образца 0,3 мм, экспозиция съемки 4—5 часов. Рентгенограммы измерялись на компораторе ИЗА-2 с точностью 0,01 м.м. Ошибка определения константы решетки $\pm 0,001 \text{ \AA}$. Справедливо отметить, что при данных условиях съемки большая точность результатов не может быть практически достигнута, но вместе с тем полученные данные позволяют наблюдать тенденцию

Кристаллохимическая характеристика Zn и Pb

Элементы	Валентность катиона	Величина ионных радиусов по Белову Н. В. и Боклю Г. Б.	Энергия кристаллической решетки (эВ) по Ферману	Координационные полиэдры структурных единиц	Орбитальная конфигурация	Связь	Длина связи (межатомное расстояние)	Сумма радиусов ионов, А	Сокращение расстояния в кристалле, %
Zn ²⁺	2+	0.83	2.20	Zn тетраэдр	sp ³	Zn-S	2.35	2.65	11.3
Pb ²⁺	2+	1.26	1.78	Pb октаэдр	d ² sp ³	Pb-S	2.96	3.08	3.9

Таблица 2

Зависимость величины a₀ сфалерита от содержания свинца в нем

№№ обр.	Содержание элементов-примесей (%)				Величина a ₀ (А°)
	Pb	Fe	Mn	Cd	
22	0.075	0.24	0.0005	0.0036	5.391 ± 0.001
28	0.03	0.01	0.00025	0.001	5.391 ± 0.002
68	0.1	0.06	—	0.0054	5.396 ± 0.001
71	0.5	0.02	—	0.009	5.397 ± 0.001
19	2	0.2	0.0028	0.0065	5.398 ± 0.001
21	2	0.02	—	0.004	5.398 ± 0.001

увеличения параметра элементарной ячейки сфалерита с увеличением количества свинца в нем. Расшифровка дебаеграмм и вычисление размера элементарной ячейки (a₀) приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что на a₀ влияет концентрация свинца.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Ս.Վ. Ս. ԽԿԻՏՉՅԱՆ

Որոշ պատկերացումներ հիդրոթերմալ սինթեզի մեթոդով ստացված սֆալերիտներում կապարի առկայության ձևի մասին

Սֆալերիտների հիդրոթերմալ սինթեզի էքսպերիմենտալ հետազոտությունները նպատակ են ունեցել սլարգելու սֆալերիտներում կապարի առկայության ձևի և նրա կողմից սֆալերիտներում առաջացրած ֆիզիկական հատկությունների փոփոխությունների հարցը: Հաստատված է, որ խառնուրդի ձևով սֆալերիտում առկա կապարն զգալի ազդեցություն է թողնում նրա ֆիզիկական հատկությունների վրա, մասնավորապես՝ զուևավորման, լյութենացնեցաչին հատկությունների և այլն: Հայտնի է, որ միներալի ֆիզիկական հատկությունների նման փոփոխությունները կախված են առկա խառնուր-

դի ազդեցության տակ բջուրեզի ստրուկտուրայի պարբերականության խախտումներից: Հնարավոր է, որ ուսումնասիրվող զեպրում կապարի խառնուրդը սֆալերիտում ինտերստիցիալ բնույթ ունի և խախտում է նրա ստրուկտուրայի պարբերականությունը: Այդ հնթադրության օգտին են խոսում նաև ռենտգենաստրուկտուրային անալիզի տվյալները. կապարի խառնուրդի քանակության աճին զուգընթաց նկատելիորեն մեծանում է սֆալերիտների տարրական բջջի պարամետրերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Կ Լ Ա Կ Ա Կ Ե Լ Ե Ծ Ե Լ Ե

¹ Э. И. Боев и др. Оптика и спектроскопия, т. 22, вып. 4, 1967. ² А. М. Гуревич и др. Ж. Аналитическая химия, т. XXV, вып. 8 (1970). ³ Տ. Տ. Մկրտչյան, «Известия АН Арм. ССР», № 3, 1971. ⁴ Տ. Տ. Մկրտչյան и др., ДАН Арм. ССР, т. 53, № 1 (1971).