

Трехвалентное железо в структуре сфалерита

Осадчий Валентин Олегович

Аспирант

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

E-mail: 909404@gmail.com

Сфалерит (ZnS) - основной минерал цинка, в природе встречается в виде твёрдого раствора, в котором Zn^{2+} изоморфно замещается на Fe^{2+} , до 56 мол% FeS. Вхождение железа в структуру сфалерита в значительной степени влияет на его физические и термодинамические свойства. Так, в работе [3] было отмечено необычное изменение микротвердости по Виккерсу (HV): с ростом количества железа от 0 до 5 мол% FeS HV растет на 25%, с 5 до 8 мол% остается постоянной, а затем начинает плавно снижаться. Причина таких изменений HV не известна.

Для исследования распределения железа в сфалерите нами были синтезированы образцы, содержащие до 9 мол % ^{57}FeS . Образцы были получены методом сухого синтеза при контроле фугитивности серы буфером Fe/FeS. Полученные образцы исследовались методом мессбауэровской спектроскопии. Ранее аналогичные исследования проводились в работе Бенедетто [1] на природных и синтетических образцах. По результатам их исследований, железо в сфалерите распределяется не статистически, а с образованием пар Fe-Fe даже при малых концентрациях FeS, которые при добавлении FeS сменяются кластерами. Кроме того, в некоторых образцах авторы установили наличие трёхвалентного железа, содержание которого растет с увеличением общего содержания железа в образце. По результатам Лепетита [2], отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} контролируется фугитивностью серы. Используя модель из работы Бенедетто [1] для описания наших спектров, были получены близкие результаты. Однако по нашим данным, количество Fe^{3+} растет при увеличении количества FeS от 0 до 5%, а с 5 до 9 мол% FeS остается постоянным. Количество Fe^{3+} коррелирует с микротвердостью, и это позволяет предположить, что именно Fe^{3+} отвечает за аномальный рост микротвердости твердого раствора сфалерита.

Присутствие Fe^{3+} может способствовать вхождению в структуру сфалерита одновалентных катионов-примесей (например, Au^+), значительно увеличивая их растворимость.

Источники и литература

- 1) Benedetto F. Di., Andreozzi G. B., Bernardini G. P., Borgheresi M., Caneschi A., Cipriani C., Gatteschi D. and Romanelli M. Short-range order of Fe^{2+} in sphalerite by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility // Phys. Chem. Miner. 2005. Т. 32. № 5-6. С. 339–348.
- 2) Lepetit P., Bente K., Doering T. and Luckhaus S. Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites // Phys. Chem. Miner. 2003. Т. 30. № 4. С. 185–191.
- 3) Osadchii E.G., Bondarenko G., Chareev D. and Osadchii V.. Raman Spectra And Microhardness Of Sphalerite Solid Solutions $ZnS \bullet FeS$ // Mineral. Mag. 2013. Т. 77. № 5. С. 1869–1909.